MESSUNG DER KOMPLEXEN DIELEKTRIZITÄTSFUNKTION VON ß-KUPFER(I)-BROMID IM MIKROWELLENGEBIET

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Christian Clemen
aus Forchheim

Göttingen 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0071

MESSUNG DER KOMPLEXEN DIELEKTRIZITÄTSFUNKTION VON ß-KUPFER(I)-BROMID IM MIKROWELLENGEBIET

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Christian Clemen
aus Forchheim

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. Dres. h. c. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. R. Pottel

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 2. 1975

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dres. h. c. W. Jost, danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. K. Funke möchte ich für zahlreiche Diskussionen und für seine kameradschaftliche Unterstützung danken.

Mein Dank gilt ferner den Herren Knorr und Meier von der mechanischen Werkstatt für die stets erwiesene Hilfsbereitschaft und die präzise Herstellung der Hohlleiterteile und Kurzschlußschieber.

Inhaltsübersicht

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Eigenschaften von β-Kupfer(I)-bromid	5
III.	Messungen zwischen 2 und 8 GHz	11
	1. Meßmethode	11
	2. Apparatur	13
	3. Herstellung der Substanz und der Koaxialleitungsproben	15
	4. Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und den Eigenschaften der Probe	16
	5. Messung der Minimumsverschiebung und der Welligkeit	21
	6. Berechnung der komplexen Dielektrizitäts-funktion	23
IV.	Messungen zwischen 8 und 40 GHz	25
	1. Meßmethode	25
	2. Apparatur	26
	3. Messung der Wellenlängenänderung und der Dämpfung	30
	4. Berechnung der komplexen Dielektrizitäts-funktion	36
V.	Meßergebnisse und Diskussion	39
	1. Meßergebnisse	39
	2. Kramers-Kronig-Analyse	51
	3. Diskussion	53
VI.	Zusammenfassung	61
VII.	Literaturverzeichnis	63

I. Einleitung

Früh in diesem Jahrhundert fand man, daß es Ionenkristalle gibt, deren Hochtemperaturphasen eine außergewöhnlich hohe elektrische Ionenleitfähigkeit besitzen [1,2,3]. Der bekannteste Vertreter ist das α-AgJ. Beim Phasen-Übergang bei 147 °C steigt die Leitfähigkeit von AgJ um mehr als drei Größenordnungen auf etwa 1,3 $(\Omega cm)^{-1}$ an [1] und wird damit ähnlich groß wie die Leitfähigkeit bestleitender Schwefelsäure. Heute kennt man auch feste Elektrolyte, deren Ionenleitfähigkeit bereits bei Zimmertemperatur einige $10^{-1}(\Omega cm)^{-1}$ beträgt [4,5]. Diese Substanzen sind wegen ihrer Anwendbarkeit in Festkörperbatterien von großem Interesse [6].

Überführungsmessungen zeigen, daß α-AgJ wie auch die hochleitenden Phasen einiger Halogenide des einwertigen Kupfers nahezu reine Kationenleiter sind. Andererseits gibt es auch hochleitende feste Elektrolyte mit gemischter Elektronen- und Kationenleitung, wie z.B. α-Ag_2Se [7].

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten den Kationen in den hochleitenden festen Elektrolyten keine eindeutigen Gitterplätze zugeordnet werden. Vielmehr ist anzunehmen, daß ihnen innerhalb des festen Anionengitters eine Anzahl äquivalenter Plätze oder Aufenthaltsgebiete zur Verfügung steht, die ihre eigene Zahl bei weitem übersteigt. Diese Situation wird als strukturelle Fehlordnung bezeichnet. Der Zusammenhang mit der hohen Beweglichkeit der Kationen ist naheliegend, da diese

so für ihre Platzwechselvorgänge stets freie Nachbarplätze vorfinden [8].

Die Bewegungsvorgänge der Kationen in strukturell fehlgeordneten Ionenkristallen vom Typ des α-AgJ wurden vor allem anhand von Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen untersucht [1,2,3,8]. Als weitere Untersuchungsmethoden hierfür eignen sich unter anderem Neutronenstreuexperimente sowie optische- und Mikrowellenmessungen.

Kürzlich an α-AgJ ausgeführte Neutronenstreuexperimente [9] bestätigen die Annahme, daß sich die Bewegung der Kationen, im Gegensatz zur Bewegung von Teilchen in einer Flüssigkeit, aus einzelnen Sprüngen zusammensetzt. Die Messungen ergaben u.a., daß die Halbwertsbreite ΔE des inkohärenten Anteils der quasielastischen Linie bei größeren Impulsüberträgen von der für Füssigkeiten typischen "Diffusionsgeraden" $\Delta E = 2\hbar DQ^2$ (D = Selbstdiffusionskoeffizient, $\hbar\underline{Q}$ = beim Steuprozeß übertragener Impuls $\Delta\underline{P}$) abweicht und ein für Festkörper typisches Verhalten zeigt. Nach der vorläufigen Auswertung kann auf mittlere Ruhedauern und mittlere Flugzeiten der Kationen in der Größenordnug von 10 ps geschlossen werden.

Die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente sind auch konsistent mit Ergebnissen aus Mikrowellenmessungen an α-AgJ [10]. Hierbei wurde ein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit im Mikrowellengebiet beobachtet, der mit diskreten Sprüngen der Silberionen in Zusammenhang

gebracht wurde. Aus der Frequenz, bei der der Rückgang erfolgt, ließ sich die mittlere Flugdauer der Ag^+-Ionen zu ca. 20 ps abschätzen. Weiterhin wurde ein Leitfähigkeitsmaximum gemessen, das eventuell mit aufeinanderfolgenden Hin- und Rücksprüngen von Ionen gedeutet werden kann.

Einen qualitativ ähnlichen Verlauf zeigt die Mikrowellenleitfähigkeit des α-CuJ [11].

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen an festen Elektrolyten mit hoher Ionenleitfähigkeit sind noch nicht voll verstanden. So ist etwa der Einfluß der Struktur auf die Bewegungsvorgänge der Kationen noch weitgehend ungeklärt [8,12].

Mit Mikrowellenmethoden wurden bisher die festen Elektrolyte α-AgJ [10] und α-CuJ [11] untersucht, die beide kubische Aniongitter haben.

Es erschien daher nützlich, weitere Untersuchungen über Einzelheiten der Platzwechselvorgänge an einem hochleitenden festen Elektrolyten hexagonaler Struktur, dem β- CuBr, durchzuführen.

Wegen des kleinen inkohärenten Streuquerschnitts des Kupferatoms für Neutronen eignen sich Neutronenstreuexperimente an β-CuBr nur wenig für eine Untersuchung der Bewegung der einzelnen Kationen. Dagegen war zu erwarten, daß sich bei Mikrowellenmessungen eine Dispersion der komplexen

Dielektrizitätsfunktion ergeben würde, die Rückschlüsse auf die Platzwechselvorgänge der Kationen ermöglicht.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon = \varepsilon' - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$ *) von β-CuBr im Mikrowellengebiet zu bestimmen.

*) $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12} \ \frac{As}{Vm}$, elektrische Feldkonstante.

II. Eigenschaften von β-Kupfer(I)-bromid

Kupfer(I)-bromid besitzt drei Phasen, die man von niedrigen Temperaturen kommend als γ-, β- und α-Phase bezeichnet [2]. Die Kristallstrukturen in diesen drei Phasen wurden durch Röntgenuntersuchungen an pulverförmigen Proben bestimmt [13,14,15]. Danach ist die Struktur des Anionengitters in der γ-Phase kubisch-flächenzentriert, in der β-Phase hexagonal und in der α-Phase kubisch-raumzentriert. In der γ-Phase, die vom Zinkblende-Typ ist, zeigt sich kurz unterhalb des Umwandlungspunktes bei 391 °C bereits eine starke, wenn auch nicht strukturelle Fehlordnung. In der β-Phase, stabil von 391 °C bis 471 °C, und in der α-Phase, stabil von 471 °C bis 488 °C, liegt strukturelle Fehlordnug vor: hier kann man den Kationen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse keine eindeutigen Gitterplätze zuordnen.

Einige wichtige Ergebnisse der Untersuchungen an β-CuBr sollen in diesem Abschnitt zusammengestellt werden.

Kupfer(I)-bromid besitzt in der β-Phase ein hexagonales Anionengitter. Die Anordnung der Anionen ist dabei wie in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung; in dieser sind dichtest gepackte Schichten von Kugeln nach dem Schema ABABAB... übereinander gestapelt. [16] In einer solchen Packung gibt es zwei Arten von Lücken, nämlich Tetraederlücken und Oktaederlücken. Dabei ist die Gesamtzahl der Oktaederlücken gleich der Zahl der Kugeln; die

Zahl der Tetraederlücken ist doppelt so groß wie diese. Bildet man das Verhältnis aus dem Radius einer Kugel, die gerade in eine Oktaederlücke bzw. Tetraederlücke paßt, zu dem Radius der dichtest gepackten Kugeln, so ergeben sich dafür die Werte 0,414 bzw. 0,225; oktaedrische Lücken bieten also mehr Raum als tetraedrische.

Man kann sich das hexagonale Gitter vollständig aus regulären Tetraedern aufgebaut denken. Eine andere Betrachtungsmöglichkeit ist diese: Je zwei Tetraeder teilen eine Dreiecksseite miteinander und bilden isolierte Paare. Die übrigen drei Seiten eines Tetraeders werden mit regulären Oktaedern geteilt, die sich im Gitter ergeben. Die Oktaeder bilden andererseits lineare Ketten, die in c-Richtung verlaufen. Blickt man in dieser Richtung auf eine hexagonal dichteste Kugelpackung, so lassen sich Kanäle erkennen, die durch die Oktaederlücken gebildet werden [17].

Im β-CuBr ergibt sich somit in der hexagonalen Packung der Br^--Ionen eine große Zahl von Lücken, die den Cu^+-Ionen bei der Diffusionsbewegung zur Verfügung stehen können. Hierbei sind die durch die Oktaederlücken gebildeten Kanäle auch als mögliche Diffusionswege in Betracht zu ziehen. Die Existenz solcher Kanäle scheint für Phasen mit anomal hoher Ionenleitfähigkeit typisch zu sein [8].

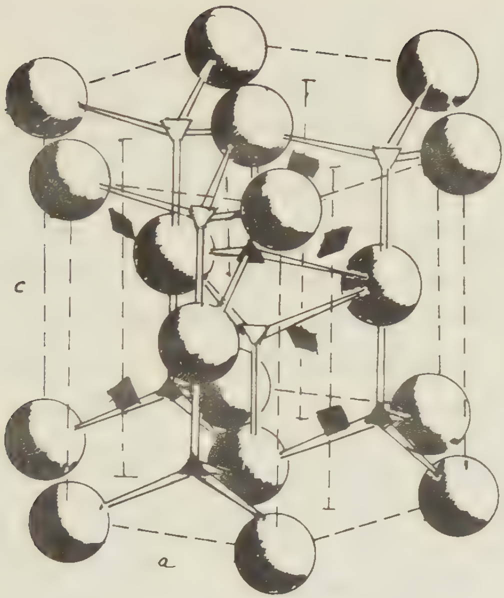


Abb. 1: Zur Kristallstruktur des β-CuBr; hexagonales Anionengitter, mit tetraedrischen (▲, ▽) und oktaedrischen (■) Zischengitterplätzen.
▲ Kationplätze im Wurtzitgitter.
a = 4,06 Å, c = 6,66 Å bei [illegible]30 °C [13]

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse ist in Abb. 1 ein aus drei Einheitzellen bestehender Ausschnitt der hexagonalen Struktur gezeichnet. Durch die Kugeln werden die Br^--Ionen wiedergegeben. Der Ionenradius, r_{Br^-} = [illegible] Å nach Pauling [18], wurde [illegible], sondern verkleinert gezeichnet. [illegible] wird durch Vierecke gekennzeichnet. [illegible] sind in die [illegible] den beiden [illegible] aufgebaut werden können.

Die Deutung der Röntgenergebnisse läßt vermuten, daß sich die Cu^+-Ionen vor allem auf den tetraedrischen Plätzen aufhalten, die einer Wurtzit-Typ Struktur ($B4$-Typ) [18, 19] entsprechen.

Nach HOSHINO [13] sollen den Kationen neben den regulären Wurtzitgitter Plätzen noch vier weitere Plätze innerhalb desselben Br^--Tetraeders zur Verfügung stehen. Für den Abstand dieser Plätze von dem regulären Wurtzitgitter Platz gibt der Autor den Wert $\delta = 0{,}3$ bis $0{,}4$ Å an.

KRÜG und SIEG [14] schlagen als mögliche Aufenthaltsplätze für einen Teil der Cu^+-Ionen auch Oktaederplätze vor.

Die von HOSHINO vorgeschlagenen Kationplätze sollten allerdings nicht zu wörtlich genommen werden, da allein aus räumlichen Gründen nicht gleichzeitig mehrere der fünf Positionen mit Cu^+-Ionen, deren Ionenradius nach Pauling $0{,}96$ Å beträgt [18], besetzt werden können. Vielmehr kann man durch diese Plätze einen Aufenthaltsbereich für die Kupferionen festlegen.

Die spezifische Wärme von CuBr wurde bis zum Schmelzpunkt gemessen[13,20]. Auffallend ist hierbei der weit vor dem Umwandlungspunkt von der γ-Phase in die β-Phase einsetzende Anstieg von $c_p(T)$ und der Rückgang in der β-Phase. Der Anstieg von $c_p(T)$ weist dabei auf einen schon teilweise erfolgten Übergang zu hoher Fehlordnung hin. Innerhalb der β-Phase nimmt die strukturelle Fehlordnung offenbar nicht mehr zu.

Die elektrische Leitfähigkeit von β-CuBr ist rein kationisch [20]; nach Messungen von GEILER [21] steigt in der β-Phase σ von 1,38 $(\Omega cm)^{-1}$ auf 2,22 $(\Omega cm)^{-1}$ an. Messungen von J. B. WAGNER und C. WAGNER [22] ergaben deutlich niedrigere Werte. Die scheinbare Aktivierungsenthalpie, entnommen aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beträgt 0,26 eV und ist damit um einen Faktor 4 größer als die thermische Energie (T = 673 K). Sie ist damit im Vergleich zu nicht strukturell fehlgeordneten Ionenkristallen klein. Dies ist verständlich, weil zur Diffusion der Kationen z.B. in β-CuBr nur die Schwellenenergie aufzubringen ist. Eine Fehlordnungsenergie ist bei Vorliegen struktureller Fehlordnung nicht mehr erforderlich.

Es ist weiterhin in hochleitenden festen Elektrolyten eine hohe Korrelation zwischen den Bewegungen der Kationen anzunehmen. Aus Leitfähigkeits- und Selbstdiffusionsmessungen ergaben sich beispielsweise für α-AgJ und α-CuJ in der Nernst-Einstein Gleichung Korrelationsfaktoren $>1,5$ [23,24].

Selbstdiffusionsmessungen für die Kationen in β-CuBr liegen nicht vor.

Die Platzwechselfrequenz der Kationen in den hochleitenden festen Elektrolyten vom Typ des α-AgJ liegt im Mikrowellengebiet, etwa zwischen 10^{10} und 10^{11} Hz. Dies ergibt sich aus der Größe des Selbstdiffusionskoeffizienten oder auch der Leitfähigkeit. Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Transportgröße und den mikroskopischen

Parametern wird dabei gegeben durch [25]

$$D = \frac{1}{6} f d^2 \nu \qquad (1)$$

wobei D = Selbstdiffusionskoeffizient

f = Korrelationsfaktor(dies ist nicht der Korrelationsfaktor in der Nernst-Einstein Gleichung)

d = Sprungweite eines Kations

ν = mittlere Platzwechselfrequenz des Kations.

Im Falle von β-CuBr ist bisher weder der Faktor in der Nernst-Einstein Gleichung, noch der Korrelationsfaktor f in Gleichung (1) bekannt. Setzt man beide versuchsweise gleich Eins und nimmt für d etwa eine Gitterkonstante an, so erhält man für ν etwa 60 GHz. Die mittlere Platzwechselzeit, $1/\nu$, die sich aus einer mittleren Ruhezeit und einer mittleren Sprungdauer zusammensetzt, wird demnach grob zu 17 ps abgeschätzt. Da die genannten Korrelationsfaktoren und die mittlere Sprungweite jedoch unbekannt sind, sind Abweichungen um einen Faktor 5 z.B. ohne weiteres möglich.

III. Messungen zwischen 2 und 8 GHz

1. Meßmethode

Eine Mikrowellenmeßmethode zur Bestimmung von Stoffeigenschaften, die von S. ROBERTS und A. VON HIPPEL [26] angegeben wurde, besteht darin, den komplexen eingangsseitigen Reflexionsfaktor eines kurzgeschlossenen, mit Probe gefüllten Koaxialleitungsstücks auszuwerten.

Zur Messung wird dieses Stück Leitung mit einer leeren Koaxialleitung verbunden. Eine von einem Sender erzeugte elektromagnetische Welle, die vom leeren Teil der Koaxialleitung her auf die Probe trifft, wird von dieser reflektiert. Die in Richtung Sender zurücklaufende Welle interferiert mit der einfallenden Welle. Es ergibt sich eine stehende Welle mit Maxima und Minima der elektrischen Feldstärke.

Im Experiment werden mit einer geschlitzten Meßleitung die Orte der Minima der elektrischen Feldstärke und das Verhältnis der Feldstärkeextrema bestimmt. Hieraus kann dann die komplexe Dielektrizitätszahl des Probenmaterials berechnet werden, sofern die Probe eine bekannte Permeabilität, z.B. die des Vakuums hat.

Bei Anwendung auf einen hochleitenden festen Elektrolyten wie β-CuBr erfordert diese Meßmethode allerdings eine sehr hohe Meßgenauigkeit, da die Wellenlänge im Probenmaterial nur wenige mm beträgt und die Dämpfung der Welle so hoch

$\frac{\nu}{GHz}$	$\frac{\lambda_o}{mm}$	ε'	$\frac{\sigma}{(\Omega cm)^{-1}}$	$\frac{\lambda}{mm}$	$\frac{d}{mm}$	$\|r\|$	φ
2	150	-150	1,5	6,11	0,87	0,964	-3,101
6	50	-110	1,0	4,73	0,52	0,983	-3,052
10	30	-10	0,6	4,10	0,60	0,882	-3,005
40	7,5	-8	0,7	2,14	0,27	0,809	-2,863

Tab. 1: Wellenlänge λ, Eindringtiefe d und Reflexionsfaktor $|r|e^{i\varphi}$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν. λ_o = Vakuumwellenlänge; ε' und σ wurden gemessen.

ist, daß die Eindringtiefe unter einem Millimeter liegt; die Eindringtiefe $d = \alpha^{-1}$ (α = Dämpfungskonstante) gibt dabei die Strecke an, auf der die Amplitude der Welle auf das 1/e = 0,369 fache des ursprünglichen Wertes gedämpft wird.

Tabelle 1 enthält Werte für die Wellenlänge λ und die Eindringtiefe d für eine transversal elektromagnetische Welle in einer mit β-CuBr gefüllten Koaxialleitung in Abhängigkeit von der Frequenz. Dabei wurde λ und d aus Werten von ε' und σ berechnet, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Zum Vergleich ist die Vakuumwellenlänge $\lambda_o = c/\nu$ (c = Lichtgeschwindigkeit) angegeben.

Oberhalb von 10 GHz ist die Wellenlänge in β-CuBr $\lambda < 4$ mm. Das bedeutet unter anderem, daß eine halbe Wellenlänge ungefähr gleich dem Abstand zwischen Innen- und Außenleiter wird, der aufgrund standardisierter Werte fest

liegt. In diesem Fall können in der Koaxialleitung neben der transversal elektromagnetischen Grundwelle auch Hohlrohrwellen mit magnetischen Längsfeldstärkekomponenten angeregt werden [27]. Die Verhältnisse werden dann unübersichtlich und für eine Messung unbrauchbar.

Von einer Welle, die sich im leeren Teil der Koaxialleitung bewegt, wird an der Probenoberfläche der größte Teil reflektiert. Werte für den Betrag und die Phase (im Bogenmaß) des komplexen Reflexionsfaktors $r = |r|e^{i\varphi}$ sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle 1 angegeben. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Probe hinreichend lang ist (Probenlänge $\gg d$).

Die angeführte Meßmethode, die in der Literatur [29] auch als koaxiales Kurzschlußverfahren bezeichnet wird, konnte trotz der dargelegten grundsätzlichen Schwierigkeiten zwischen 2 und 8 GHz zur Bestimmung sowohl des Real- wie auch des Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätsfunktion von β-CuBr mit Erfolg angewendet werden.

Im Folgenden soll zunächst in Abschnitt 2 die verwendete Meßapparatur , dann in Abschnitt 4 die Theorie des Meßverfahrens und schließlich in Abschnitt 5 und 6 die praktische Messung und Auswertung beschrieben werden. In Abschnitt 3 wird die Probenherstellung beschrieben.

2. Apparatur

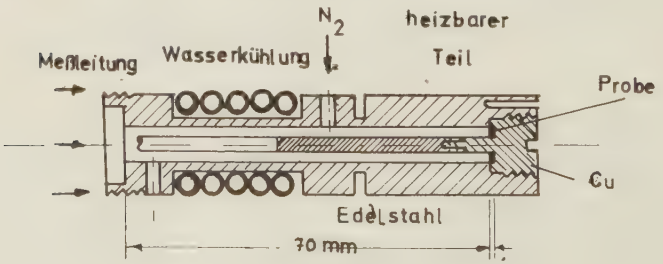
Die Apparatur bestand aus einem Carcinotronsender der Firma Hewlett-Packard, der mit einer Meßleitung verbunden wurde (ebenfalls Hewlett-Packard). An die Meßleitung wurde

das in Abb. 2 gezeichnete Koaxialleitungsstück geschraubt. Die Probe ist in eine Fassung aus Kupfer eingeschmolzen. Anstelle der Probe kann auch ein Kurzschluß verwendet werden.

Zur Messung wurde das Mikrowellensignal amplitudenmoduliert. Das Ausmessen der Feldverteilung vor der Probe geschieht mit einer verschiebbaren Sonde, die in die Koaxialleitung taucht und mit dem elektrischen Feld koppelt. Dabei wird ein geringer Teil der Mikrowellenenergie einem Kristalldetektor mit quadratischer Kennlinie zugeführt. Durch die Gleichrichtung entsteht eine niederfrequente Wechselspannung. Diese wird verstärkt und angezeigt. Hierzu wurde ein Meßgerät, Typ 415-E, der Firma Hewlett-Packard verwendet.

Zur Heizung der Probe wurde das Koaxialleitungsstück in die Öffnung eines Widerstandofens eingeführt. Mit Hilfe eines Heizstromregelgerätes konnte die Temperatur der Probe, die durch ein Ni-CrNi Thermoelement gemessen wurde, bis auf $\pm$ 0,1 °C konstant gehalten werden. Das zur Messung der Regelabweichung bestimmte Thermoelement war neben der Heizwicklung des Ofens angebracht. Während des Heizens und bei der Messung strömte durch einen Einlaß Reinststickstoff in die Apparatur und verhinderte so eine Oxidation der Probe.

Abb. 2: Koaxialleitungsstück aus Edelstahl



3. Herstellung der Substanz und der Koaxialleitungsproben

Die Herstellung des CuBr erfolgte in Anlehnung an ein von REINHOLD, TUBANDT und JOST [2] angegebenes Verfahren. CuBr erhält man danach durch Reduktion von $CuSO_4$ in Gegenwart von HBr in wässriger Lösung, wobei eingeleitetes SO_2-Gas als Reduktionsmittel dient. Es wurden 1 molare Lösungen von $CuSO_4$ bzw. HBr in bidestilliertem Wasser unter Rühren in einen auf 80 °C temperierten Wasservorrat getropft. Anschließend wurde das gefällte CuBr sehr sorgfältig gewaschen und vorsichtig unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die Herstellung wurde in einem abgedunkelten Raum bei schwachem Gelblicht durchgeführt.

Die fertige Substanz sah weiß aus. Trocknen bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr brachte keine Farbänderung. An Luft trat auch nach längerer Zeit keine Veränderung der Substanz ein. Der Schmelzpunkt der Substanz betrug in Übereinstimmung mit dem in der Literatur [2] angegebenen Wert 488 °C.

Etwas Substanz wurde dann in die vorher sorgfältig gereinigte Kupferfassung des Koaxialleitungseinsatzes (vgl. Abb. 2) gegeben und unter Reinststickstoff über den Schmelzpunkt des CuBr erhitzt. Die Probe wurde dann langsam im Laufe eines Tages abgekühlt. Dadurch konnten lunkerfreie CuBr-Schmelzkörper erhalten werden. Diese waren im Einklang mit der Beschreibung in der Literatur [2] klar durchsichtig und hell zitronengelb gefärbt. Anschließend wurde die Stirnseite des mit Probe gefüllte Koaxialleitungsstücks solange mechanisch abgetragen, bis eine vollkommen plane

Oberfläche entstand.

4. Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und den Eigenschaften der Probe

Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen den experimentell zu ermittelnden Größen und der komplexen Dielektrizitätszahl der Probe abgeleitet werden. Die hierfür notwendigen physikalischen Grundlagen der Hochfrequenztechnik sind z.B. bei MEYER/POTTEL [28] und GROLL[29] dargestellt.

Die Grundwelle der Koaxialleitung, die im Folgenden betrachtet wird, hat nur transversale elektrische und magnetische Feldstärkekomponenten. Magnetische Feldlinien lassen sich durch konzentrische Kreise um die Achse der Leitung, elektrische Feldlinien durch radial vom Innenleiter zum Außenleiter gehende Strahlen veranschaulichen.

In der leeren Koaxialleitung ist die komplexe Ausbreitungszahl

$$\gamma_o = i\beta_o = i\,\frac{2\pi}{\lambda_o} = i\,\frac{\omega}{c} \qquad (2)$$

dabei ist λ_o die Vakuumwellenlänge, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die elektrische und die magnetische Feldstärke einer Welle, die sich in +z-Richtung ausbreitet, ist somit

in Zylinderkoordinaten gegeben durch

$$E_r(r,z,t) = E_o(r)\, e^{i\omega t - \gamma_o z}$$
$$H_\varphi(r,z,t) = Z_{Lo}^{-1}\, E_o(r)\, e^{i\omega t - \gamma_o z} \quad . \qquad (3)$$

Der Wellenwiderstand Z_{Lo} hängt nur von dem Verhältnis von Innendurchmesser zu Außendurchmesser der Koaxialleitung ab:

$$Z_{Lo} = \frac{Z_o}{4\pi} \ln \frac{D}{d} \qquad (4)$$

$Z_o = 377\ \Omega$ ist der Wellenwiderstand des Vakuums.

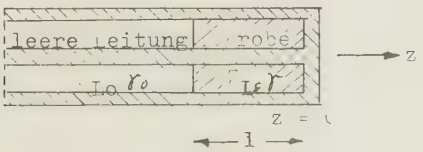
Ist die Leitung mit Probe, deren komplexe Dielektrizitätszahl $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ sei, so ist die Welle gedämpft und die Wellenlänge ist kleiner als in der leeren Leitung. Die Ausbreitungszahl ist dann $\gamma = \alpha + i\beta$ (α = Dämpfungszahl, $\beta = 2\pi/\lambda$ Phasenzahl), wobei jetzt

$$\gamma = i\sqrt{\varepsilon}\,\frac{\omega}{c} \quad . \qquad (5)$$

Außerdem sind elektrisches und magnetisches Feld nicht mehr phasengleich. Das äußert sich in dem komplexen Wellenwiderstand

$$Z_{L\varepsilon} = \frac{Z_{Lo}}{\sqrt{\varepsilon}} \quad . \qquad (6)$$

Im Experiment wird ein leeres Stück Koaxialleitung mit einem mit Probe gefüllten Stück der Länge l verbunden. Das Leitungsende ist kurzgeschlossen:



Um das Feld im probegefüllten und leeren Teil der Koaxialleitung zu erhalten wird jeweils eine in +z-Richtung laufende Welle mit einer in -z-Richtung laufenden Welle überlagert.

In der Probe ergibt sich mit (5) und (6) für die elektrische und magnetische Feldstärke dann:

$$E_r = E_o^{(\varepsilon)}(e^{-\gamma z} + r_K e^{\gamma z})e^{i\omega t} \qquad (7a)$$

$$H_\varphi = Z_{L\varepsilon}^{-1}\, E_o^{(\varepsilon)}(e^{-\gamma z} - r_K e^{\gamma z})e^{i\omega t} \qquad (7b)$$

Hierin kann man den Reflexionsfaktor r_K, mit dem die Welle am Kurzschluß reflektiert wird, in guter Näherung gleich -1 setzen.

Aus dem Quotienten aus elektrischer und magnetischer Feldstärke bei z=-l ergibt sich die Impedanz am Ort der Probenoberfläche:

$$Z_{1K} = \frac{E_r(z=-l)}{H_\varphi(z=-l)} = Z_{L\varepsilon}\tanh \gamma l. \qquad (8)$$

Ist $r = |r| e^{i\varphi}$ der Reflexionsfaktor mit dem eine Welle, die im leeren Teil die Koaxialleitung entlang läuft, an der Probenoberfläche reflektiert wird, so erhält man das Feld im leeren Teil der Leitung (vgl. (2) und (4)) durch:

$$E_r = E_o\,(e^{-\gamma_o(z+l)} + re^{\gamma_o(z+l)})e^{i\omega t} \qquad (9a)$$

$$H_\varphi = Z_{Lo}^{-1}\, E_o\,(e^{-\gamma_o(z+l)} - re^{\gamma_o(z+l)})e^{i\omega t} \qquad (9b)$$

Aus dem Quotienten aus der elektrischen und magnetischen Feldstärke bei z = -l erhält man wieder einen Ausdruck für

die Impedanz bei z = -l;

$$Z_1 = \frac{E_r(z=-l)}{H_y(z=-l)} = Z_{Lo}\,\frac{1+r}{1-r} \quad , \tag{10}$$

der wegen der Stetigkeit der elektrischen und der magnetischen Feldstärke an der Probenoberfläche mit (8) übereinstimmen muß. Gleichsetzen von (8) und (10) ergibt somit:

$$\frac{1+r}{1-r} = \frac{Z_{L\varepsilon}}{Z_{Lo}}\,\tanh \gamma l \quad . \tag{11}$$

Führt man in (11) noch ε nach (5) und (6) ein, so erhält man für den Zusammenhang zwischen dem komplexen Reflexionsfaktor und der komplexen **Dielektrizitätsfunktion** der Probe die Gleichung

$$\varepsilon = \left(\frac{1-r}{1+r}\right)^2 \tanh^2\left(i\,\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}\,l\right) \quad . \tag{12}$$

Zur Lösung dieser Gleichung wurde bei der Auswertung der Messungen ein Hewlett-Packard 9810 A Rechner verwendet. Wegen der hohen Verluste in β-CuBr vereinfacht sich für $l \geq 3$ mm die obige Gleichung (12) durch $\tanh \gamma l \approx 1$. Allerdings erwiesen sich bei den Messungen kleinere Probenlängen als günstiger, da dann eine größere Minimumsverschiebung zu erreichen war.

Mit einer Abtast- und Anzeigevorrichtung wird im Experiment die zeitlich gemittelte elektrische Feldstärke längs des leeren Koaxialleiters ausgemessen. Für sie (bzw. für das Quadrat) erhält man aus (9a) durch Betragsbildung

$$\left|\frac{E}{E_0}\right|^2 = (1-|r|)^2 + 4|r|\cos^2\left(\frac{\varphi}{2} - \beta_0(z+l)\right) \quad , \tag{13}$$

also die Feldverteilung eines stehenden Wellenfeldes.

Experimentell wird nun die Verschiebung eines Minimums der elektrischen Feldstärke bestimmt, die sich ergibt, wenn die Probe durch einen metallischen Kurzschluß ersetzt wird. Daneben wird das Verhältnis zwischen maximaler und minimaler Feldstärke (Welligkeit,s) bestimmt.

Nach (17) erhält man hierfür

$$s = \frac{1+|r|}{1-|r|} , \tag{14}$$

$$l_{min,P} - (z+l)_{min} = \frac{\lambda_0}{4\pi} (\pi - \varphi) + n \frac{\lambda_0}{2} , \tag{15}$$

$$l_{min,K} = n \frac{\lambda_0}{2} , \qquad n = 1,2,3... \tag{16}$$

$$\Delta l = (l_{min,P} - l_{min,K}) = \frac{\lambda_0}{4\pi} (\pi - \varphi) . \tag{17}$$

Somit läßt sich aus den beiden skalaren Größen Δl und s der Betrag und die Phase des Reflexionsfaktors berechnen, aus dem dann nach (12) die komplexe Dielektrizitätsfunktion der Probe zu erhalten ist.

Verluste im Koaxialleiter vor der Probe bzw. vor dem Kurzschluß wurden bisher vernachlässigt. In Wirklichkeit sind sie jedoch vorhanden und zeigen sich z.B. in einer endlichen Welligkeit bei der Kurzschlußmessung ohne Probe. Dies entspricht einem effektiven Reflexionsfaktor von $r_K = (1-\xi)(-1)$ für diesen Fall, $|\xi| \ll 1$. Mit Probe liefert die Messung entsprechend nicht direkt r (nach den Gleichungen (14) und (17)), sondern $r_P = (1-\xi)r$. Unter der Annahme, daß ξ reell ist, erhält man dann $|r|$ nach

$$|r| = |r_P| / |r_K| \tag{18}$$

und φ nach (17).

In Abb.4 ist die korrigierte, r entsprechende Helligkeit

$$s = \frac{s_K s_P - 1}{s_h - s_\ell} \qquad (19)$$

aufgetragen. Der Maßstab ist logarithmisch: S = 20 lg s.

5. Messung der Minimumsverschiebung und der Helligkeit

Zur Bestimmung der Lage des Minimums der elektrischen Feldstärke wurde die Meßsonde nicht auf den kleinsten Wert von $|E/E_0|^2$ eingestellt, sondern auf zwei Orte an den Flanken des Minimums, für die $|E/E_0|^2$ den gleichen Wert hat, z.B. 0,5 dB über dem Minimum. Der Ort des Minimums ergibt sich dann aus dem Mittelwert dieser beiden Orte.

Die Bewegung der Sonde wurde mit einer Meßuhr verfolgt. Dadurch ließ sich ihre Lage bis auf $\pm$ 0,005 mm genau bestimmen.

Aus den Orten des Minimums der elektrischen Feldstärke bei der Messung mit bzw. ohne Probe wurde die Minimumsverschiebung berechnet. Dabei war zu berücksichtigen, daß die thermische Ausdehnung der CuBr-Probe zu einer Verschiebung der Probenoberfläche führt. Aus den geometrischen Abmessungen der Probenfassung und der relativen thermischen Ausdehnung von CuBr und Cu bei 410 °C:

$$(\Delta V/V)_{CuBr} = 0{,}043 \quad [15]$$

$$(\Delta V/V)_{Cu} = 0{,}021 \quad [31]$$

wurde hierfür ein Wert berechnet, der bis zu 5 % der gemessenen Minimumsverschiebung betragen konnte.

Wegen des großen Pegelunterschiedes zwischen $|E/E_o|_{max}$ und $|E/E_o|_{min}$, der bei den vorliegenden Messungen zwischen 20 und 40 dB lag, war es ratsam, die Welligkeit nach der sog. "3 dB-Methode" zu bestimmen. Bei einer direkten Messung von $|E/E_o|_{max}$ bzw. $|E/E_o|_{min}$ entstehen nämlich Fehler infolge Abweichungen von der quadratischen Diodenkennlinie und infolge unterschiedlicher Rückwirkungen der Sonde auf die Feldverteilung. Bei der 3 dB-Methode wird dagegen die Feldverteilung nur in der Nähe des Minimums ausgemessen. Die Welligkeit ergibt sich dann nach [30]

$$s = \frac{c}{\nu \pi \Delta x} \quad , \tag{20}$$

dabei ist $\Delta x = x_2 - x_1$ der Abstand zweier Orte gleicher Feldstärke links und rechts des Minimums, deren Pegel 3 dB über dem Minimum liegt.

Die Ergebnisse der nach der koaxialen Kurzschlußmethode durchgeführten Messungen sind in Abschnitt V,1 zusammengestellt.

6. Berechnung der komplexen Dielektrizitätsfunktion

Die komplexe Dielektrizitätsfunktion der Probe, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\,\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_o\,\omega}$, wurde mit Hilfe von (12), (14) und (17) aus der Minimumsverschiebung und der korrigierten Welligkeit berechnet.

Zunächst ergibt sich aus der Minimumsverschiebung und der korrigierten Welligkeit nach (14) und (17) der Reflexionsfaktor. Aus diesem kann dann nach Gleichung (12) ε bestimmt werden. Hierbei gehen die Probenlänge und die Kreisfrequenz als Parameter ein. Da eine direkte Auflösung von (12) nach ε nicht möglich ist, wurde ein graphisches Verfahren zum Aufsuchen der Lösung angewendet.

Hierfür wurde aus vorgegebenen Probendaten $\varepsilon(\omega)$, ω und l nach (12) zunächst der Reflexionsfaktor und dann nach (14) und (17) die Minimumsverschiebung und die Welligkeit ausgerechnet. Damit wurde für feste Probenlänge und Frequenz ein Kurvennetz $\varepsilon' = $ konst. und $\sigma = $ konst. in der (Δl,S)-Ebene gezeichnet. (Die Welligkeit wurde im logarithmischen Maß S = 20 lg s aufgetragen.) In dieses Diagramm wurde die gemessene Minimumsverschiebung und die korrigierte Welligkeit mit ihren Fehlerintervallen eingetragen und die zugehörigen (ε',σ)-Wertepaare abgelesen. Die Abb. 3 zeigt Beispiele für das Auswertungsdiagramm bei vier verschiedenen Frequenzen.

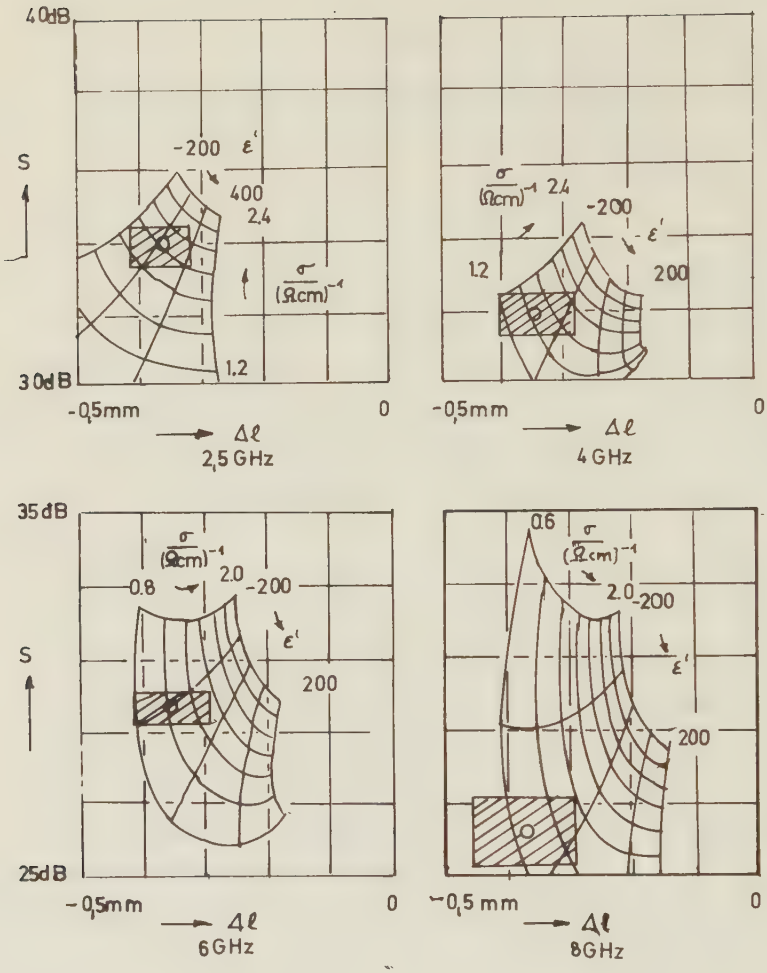


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Leitgrößen und Probenwerten für das koaxiale Kurzschlußverfahren. Probenlänge l = , .

IV. Messungen zwischen 8 und 40 GHz

1. Meßmethode

Die großen Werte des Real- und Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$ von β-CuBr erfordern für den Frequenzbereich oberhalb 8 GHz eine besondere meßtechnische Behandlung.

In dieser Arbeit wurde deshalb im Frequenzbereich zwischen 8 und 40 GHz ein von FUNKE und JOST [10] entwickeltes Meßverfahren angewendet, bei dem die zur Untersuchung der Probe verwendete elektromagnetische Welle nicht wie bei den üblichen Leitungsmeßmethoden durch die Probe hindurch geführt wird, sondern an deren Oberfläche entlang geführt wird. In der experimentellen Anordnung sind die Seitenwände eines Rechteckhohlleiters aus Probe gebildet. Die Wellenlänge und Dämpfung der TE_{10}-Welle werden experimentell bestimmt. Hieraus läßt sich die komplexe Dielektrizitätsfunktion der Probe berechnen. Die Methode wird im Folgenden"Seitenwandmethode"genannt.

Zunächst wird in Abschnitt 2 die verwendete Meßapparatur beschrieben. Da die Theorie der Seitenwandmethode ausführlich in [32] dargestellt ist, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. In Abschnitt 3 wird dann anschließend gezeigt, wie das Ausmessen stehender Wellen auf die komplexe Ausbreitungszahl der TE_{10}-Welle führt. Die zur Auswertung notwendigen Gleichungen werden in Abschnitt 4 zusammengestellt.

2. Apparatur

Den schematischen Aufbau der Apparatur zeigt die Abb.4a. In die Abbildung ist auch die Feldverteilung entlang des Hohlleiters eingezeichnet.

Bei den durchgeführten Messungen wurden drei gleichartige Hohlleiterapparaturen benutzt: eine im X-Band (8,2 bis 12,4 GHz), eine im K-Band (18,5 bis 26,5 GHz) und eine im R-Band (26,5 bis 40 GHz). Als Mikrowellengeneratoren dienten Carcinotronsender der Firma Hewlett-Packard.

Der Sender wurde über Hohlleiter mit einer Meßleitung (Hewlett-Packard) verbunden. Daran wurde über weitere Hohlleiterzwischenstücke ein Hohlleiterteil aus Kupfer angeschlossen, dessen Seitenwände aus CuBr-Proben gebildet waren.

Innerhalb dieses Hohlleiters saß ein verschiebbarer Kurzschluß. Er lies sich durch eine Rändelmutter, die eine Spindel antrieb auf $\pm$ 0,005 mm genau verstellen. Der Kurzschluß wurde im X-Band durch federartige Schleifkontakte gebildet. Im K- und R-Band wurden dagegen chokeartige Konstruktionen benutzt, die nach dem Prinzip eines Drosselleitungssystems [28], ohne leitende Verbindung zwischen oberer und unterer Hohlleiterwand, funktionierten.

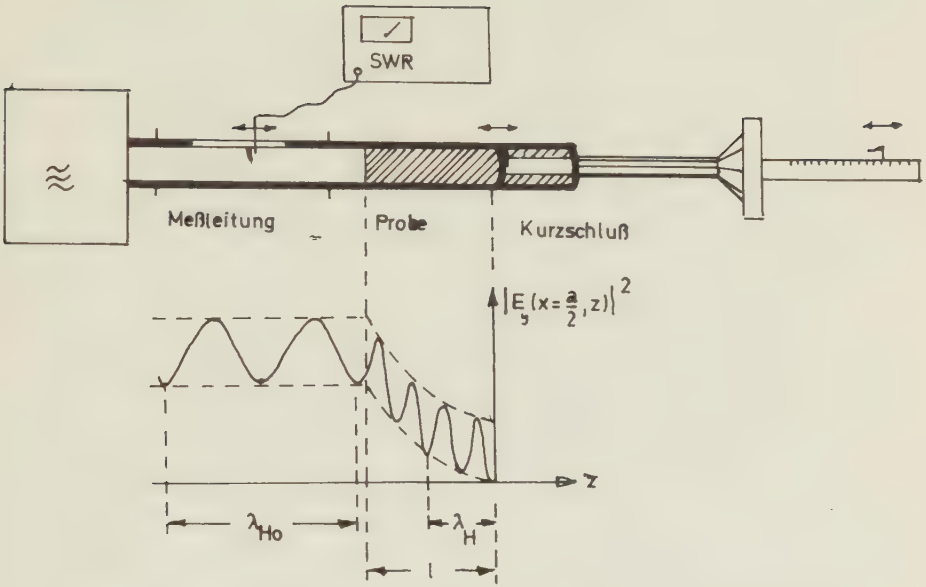


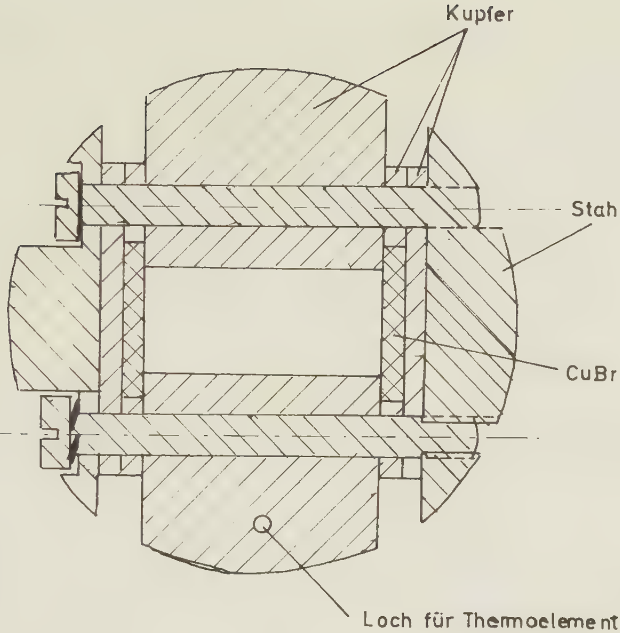
Abb. 4a: Meßaufbau zwischen 8 und 40 GHz und Feldverteilung der stehenden Wellen

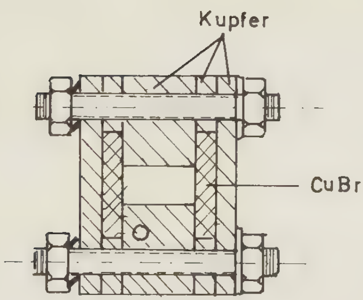
Geheizt wurden die Probenteile durch elektrische Rohröfen. Die Temperatur wurde auf die gleiche Weise geregelt wie bei den Messungen zwischen 2 und 8 GHz. Die Probentemperatur wurde mit einem Ni-CrNi Thermoelement gemessen. Sie war während der Messung bis auf $\pm$ 0,1 °C konstant. Während des Heizens und bei der Messung strömte durch einen Einlaß Reinststickstoff in den Hohlleiter und verhinderte so eine Oxidation der Probe.

Abb. 4b zeigt Schnittzeichnungen durch die Hohlleiterstücke, die zur Aufnahme der Proben dienten. Es sind die Teile der X- und R-Band Apparaturen gezeichnet; im K-Band wurde ein entsprechendes Hohlleiterstück verwendet.

Zwei Kupferblöcke bildeten die obere und untere Hohlleiterwand. Die Seitenteile, in die die Probe eingegossen wurde, bestanden ebenfalls aus Kupfer. Sie konnten mit den Kupferblöcken verschraubt werden und bildeten so den Hohlleiter. Um zu vermeiden, daß die thermische Ausdehnung der Kupferblöcke durch die Stahlschrauben behindert wurde, wurden unter die Schraubenköpfe Sprengringe gelegt. Das Ganze konnte im X-Band exakt in das Innere eines kreiszylindrischen Ofens eingeführt werden. Im K- und R-Band wurde der Wärmekontakt zwischen dem Hohlleiterteil und dem Innenraum des Ofens durch genau passende Kupferstücke hergestellt.

Die verwendete Apparatur wurde an anderer Stelle, bei [32] und [33], genau beschrieben. Deswegen soll hier nicht weiter auf konstruktive Einzelheiten eingegangen werden.





[illegible].4b: [illegible] durch die hohlleiterförmigen [illegible]roben-
[illegible]
[illegible]
[illegible]

3. Messung der Wellenlängenänderung und der Dämpfung

Zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl der Probe müssen nach [10] folgende Größen bekannt sein:

α von der Probe bewirkte Dämpfung der Welle;

λ_H Hohlleiterwellenlänge (Probe an den Seitenwänden);

λ_{Ho} Hohlleiterwellenlänge (ideal leitende Seitenwände);

a Breite des Hohlleiters

d Dicke der Probe

Zur Bestimmung von λ_H wurde der Kurzschluß verschoben; dabei wurden diejenigen Orte ermittelt, für die sich an der Sonde des Kristalldetektors ein Minimum in der elektrischen Feldstärke ergibt. Eine Mittelung über mehrere Halbperioden führte zu einer Genauigkeit von $\pm$ 0,03 mm.

Die Bestimmung von λ_{Ho} kann auf zweierlei Weise erfolgen: einmal durch die direkte Messung, wobei die CuBr-Seitenwände durch Kupferplatten ersetzt werden; zum anderen durch die Berechnung aus der Hohlleiterbreite a und der Frequenz ν nach:

$$\lambda_{Ho} = \frac{\frac{c}{\nu}}{\sqrt{1 - \left(\frac{c}{2a\nu}\right)^2}} . \qquad (21)$$

Es wurde das letztere Verfahren gewählt, das sich als genauer und zeitsparender erwies. In einigen Fällen wurde zur Kontrolle λ_{Ho} auch auf direktem Wege gemessen.

Zur Bestimmung von a in (21) wurde die Breite der Kupferstücke, die die obere und untere Hohlleiterwand bildeten, mit einer Mikrometerschraube gemessen. Diese wurde mit den Daten für die thermische Ausdehnung des Kupfers, $(\Delta l/l)_{410\ ^{o}C} = 0{,}007$ [31], auf die Breite bei der Meßtemperatur umgerechnet. Hiervon wurde ein Betrag abgezogen, der wie folgt zustande kommt: aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung von Cu und CuBr tritt die Oberfläche der CuBr-Probe bei der Messung etwas aus der Cu-Fassung heraus und wölbt sich in das Hohlleiterinnere. Dies mußte bei der Berechnung der wahren Hohlleiterbreite berücksichtigt werden.

Darüber hinaus war eine scheinbare Verringerung der Wellenlänge um 0,50 %, die durch die Ausdehnung der Kurzschlußschieberstange beim Eintauchen in den heißen Hohlleiterteil entstand, zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung der Dämpfungszahl wurde die Welligkeit in Abhängigkeit von der Kurzschlußstellung gemessen. Hieraus läßt sich-wie die folgende Überlegung zeigt-die Dämpfungszahl entnehmen.

Es werde eine Welle betrachtet, die vom Sender kommend in den Probenteil des Hohlleiters gelangt. Sie wird am Kurzschluß mit einem Reflexionsfaktor von nahezu -1 reflektiert und gelangt dann wieder an die Grenzfläche zwischen Probenteil und den daran anschließenden Hohlleiter zurück. Auf ihrem Weg innerhalb des Hohlleiters, dessen Seitenwände

aus Probe bestehen, wurde die Amplitude des elektrischen Feldes um den Faktor $e^{-2\alpha l}$ gedämpft; dabei ist l die Strecke von Beginn der CuBr-Wand bis zum Kurzschluß. Vernachlässigt man Reflexionen, die an der Grenzfläche entstehen, so ergibt sich im leeren Hohlleiterteil als maximale Feldstärke $E_{max} = E_o(1+e^{-2\alpha l})$ und als minimale Feldstärke $E_{min} = E_o(1-e^{-2\alpha l})$. Somit wird die Welligkeit

$$s = \frac{1+e^{-2\alpha l}}{1-e^{-2\alpha l}} = \coth \alpha l \quad . \tag{22}$$

Aus der Umkehrung von (22) ergibt sich die Dämpfung

$$\alpha l = \frac{1}{2} \ln \frac{s+1}{s-1} \quad . \tag{23}$$

Aus den Meßwerten s(l) wurde deshalb

$$ATT(l) = \frac{1}{2} \ln \frac{s+1}{s-1} \tag{24}$$

berechnet und gegen l aufgetragen.

Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 5. Anstelle von l ist hier die Ablesung an der Mikrometerschraube, mit der der Kurzschluß verschoben wird , eingezeichnet; dadurch ist $l = -x + konst.$

Tatsächlich ergibt sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen ATT(l) und l. Durch die Kurve wurde eine Gerade gelegt, aus deren Steigung die Dämpfungskonstante entnommen wurde. Die periodischen Schwankungen, die die Kurve zeigt, rühren von den in (23) nicht berücksichtigten Reflexionen der Welle am Übergang auf den

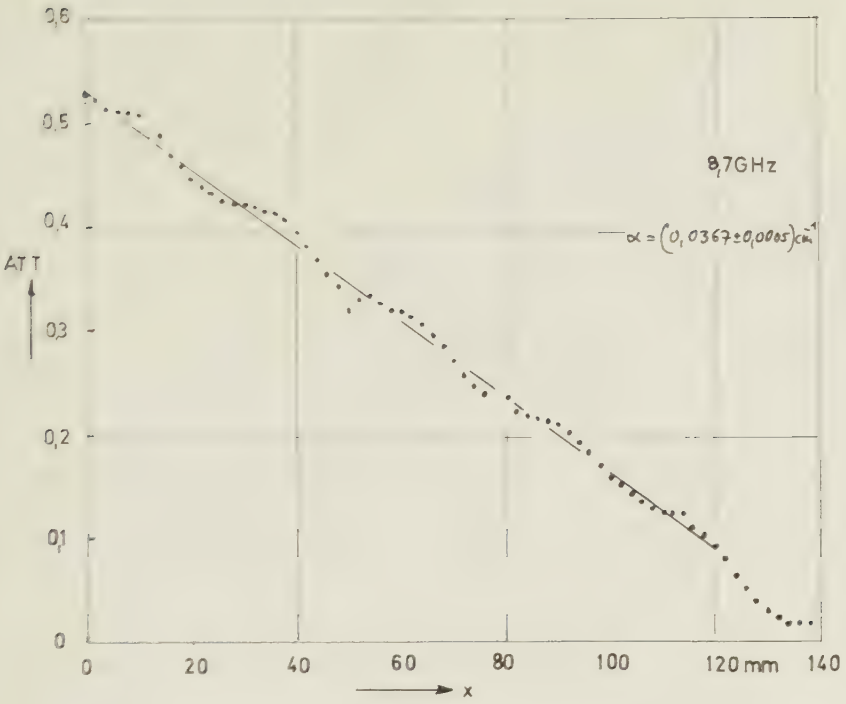


Abb. 5: Dämpfungskurve ATT(l), gemessen bei 8,7 GHz und 410 °C, l = -x + konst

Probenteil her.

Eine Berücksichtigung dieser Reflexionen wurde erst bei den Messungen im R-Band notwendig.

Ein typisches Beispiel für eine Meßkurve ATT, die nicht mehr nach (23) ausgewertet werden konnte, zeigt Abb. 6.

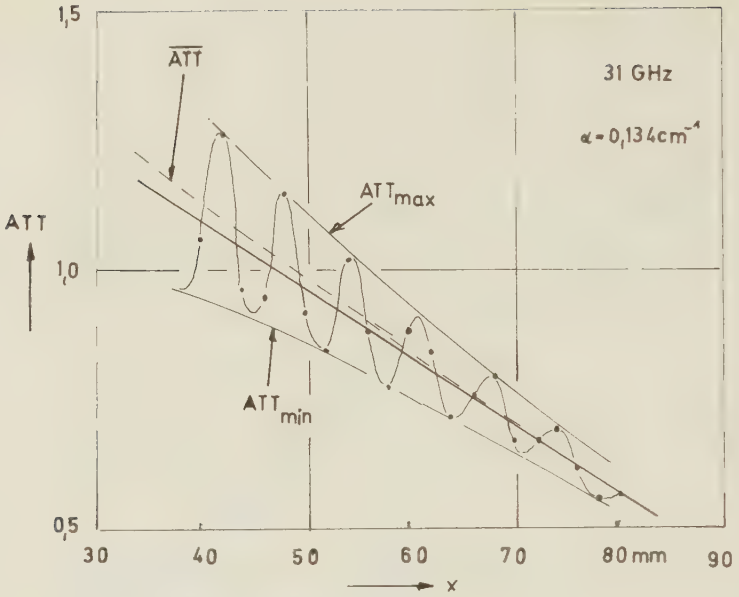
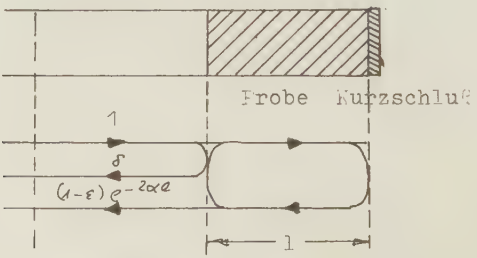


Abb. 6: Dämpfungskurve ATT(l),
gemessen bei 31 GHz und 410 °C, l = -x + konst.

Man erkennt, daß ATT mehr als linear mit l zunimmt, und daß die periodischen Schwankungen mit l immer größer werden. Für die Auswertung derartiger Kurven wurde in [32] eine Rechnung durchgeführt, bei der eine Reflexion am Übergang auf den Probenteil berücksichtigt wird.

Das Wellenschema zeigt die Abb. 7:



Die Amplitude des elektrischen Feldes der vom Sender zu dem mit Probe ausgekleideten Hohlleiterstück laufenden Welle sei 1. Der Betrag des Reflexionsfaktors am Übergang von der Kupfer- auf die Kupfer(I)-bromid-Wand sei δ, d.h. es wird eine Welle der Amplitude δ reflektiert. Der nicht reflektierte Anteil gelangt zum Kurzschluß, wird dort mit einem Reflexionsfaktor von nahezu -1 reflektiert und kehrt an die Grenzfläche zurück. Die Amplitude der Welle, die nun in das metallisch leitende Hohlleiterstück gelangt sei $(1-\varepsilon)e^{-2\alpha l}$. Dabei ist ε eine Funktion der Reflexionsfaktoren für die von beiden Seiten auf die Grenzfläche zulaufenden Wellen. Weitere Reflexionen werden nicht berücksichtigt. Unter der Voraussetzung $\delta, \varepsilon \ll 1$ ergibt sich (vgl. Gl. (32) in [32])

$$\alpha l \approx -\frac{\varepsilon}{2} + \overline{ATT(l)} - \frac{1}{4}\Delta ATT^2(l). \qquad (25)$$

$\overline{ATT(l)}$ ist der Mittelwert und $\Delta ATT(l)$ die Differenz der Einhüllenden $ATT_{max}(l)$ bzw. $ATT_{min}(l)$ der Kurve $ATT(l)$.

Die dick gezeichnete Gerade in Abb. 6 wurde nach der Vorschrift der rechten Seite von Gleichung (25) konstruiert. Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die Dämpfungszahl α.

Die für β-CuBr erhaltenen Meßergebnisse für $\Delta\lambda$ und α sind in V.1. zusammengestellt worden.

4. Berechnung der komplexen Dielektrizitätsfunktion

Wie in [10] gezeigt wird läßt sich aus der komplexen Ausbreitungszahl der TE_{10}-Welle im Rechteckhohlleiter, dessen Seitenwände aus Probenmaterial bestehen, die komplexe Dielektrizitätszahl der Probe berechnen. Da die Messungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt werden, ergibt sich somit die komplexe Dielektrizitätsfunktion in Abhängigkeit von der Frequenz.

Die komplexe Ausbreitungzahl setzt sich aus der Dämpfungszahl α und der Hohlleiterwellenlänge λ_H zusammen,

$$\gamma = \alpha + i \frac{2\pi}{\lambda_H} , \tag{26a}$$

die beide experimentell bestimmt werden. Daneben wird die entsprechende Wellenlänge λ_{Ho} im Hohlleiter mit allseitig metallisch leitenden Wänden bestimmt. Die diesbezügliche Ausbreitungzahl sei

$$\gamma_o = i \frac{2\pi}{\lambda_{Ho}} \tag{26b}$$

Weiterhin wird die Hohlleiterbreite a ermittelt.

Es sei ν die Meßfrequenz. Dann läßt sich aus $\gamma(\nu)$, $\gamma_o(\nu)$, a und ν die komplexe Dielektrizitätsfunktion des Probenmaterials $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ und damit die Leitfähigkeit $\sigma = \varepsilon_o \varepsilon'' \omega$ nach den folgenden Gleichungen berechnen [10]

$$\varepsilon = -\left(\frac{c}{\omega}\right)^2 (k^2 + \gamma^2) , \tag{27}$$

$$k = \frac{\pi}{a+2\delta} \cot \frac{\pi\delta}{a+2\delta} , \tag{28}$$

$$\delta = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - \gamma_o^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}} - \frac{a}{2} . \tag{29}$$

Bei der Ableitung der Formeln (27), (28), (29) ist vorausgesetzt worden, daß die Probe in Richtung senkrecht zur Probenoberfläche hinreichend dick ist. Für den Fall, daß die Probendicke d vergleichbar mit der Eindringtiefe des elektrischen Feldes wird, muß eine Korrektur vorgenommen werden. Dann ist der linke Teil der Gl. (28) durch k/tanh(kd) zu ersetzten. Zur Lösung von Gl. (28) wurde in diesem Fall ein Iterationsverfahren angewendet.

Die Rechnungen wurden auf einem Hewlett-Packard Tischrechner durchgeführt(Typ 9810 A).

Um den Zusammenhang zwischen ε' und σ der Probe und den Meßgrößen zu veranschaulichen wurde eine Darstellung nach Abb. 8 gewählt. Zur Bestimmung von ε' und σ werden zwei skalare Größen gemessen, nämlich $\Delta\lambda = \lambda_{Ho} - \lambda_H$ und α. In Abb. 8 ist ein Kurvennetz $\Delta\lambda$ = konst und α = konst in der (ε', σ)-Ebene gezeichnet; feste Parameter sind die Frequenz ν und die Hohlleiterbreite a. In die Darstellung wurden auch experimentell ermittelte Werte mit ihren Fehlerintervallen (schwarz) eingezeichnet.

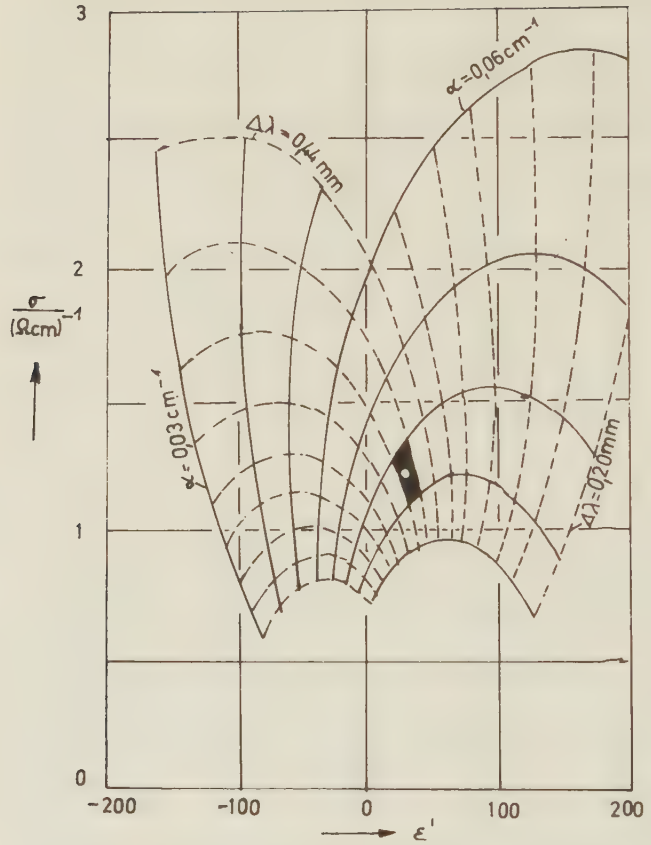


Abb. 8: Zusammenhang zwischen den Parametern $(\alpha, \Delta\lambda)$ und den Probenkonstanten (ε', σ);

ν = 20 GHz, a = 10,7 mm, d = 1,5 mm

λ_{40} = 20,85 mm .

α nimmt jeweils um 0,01 cm^{-1} zu

$\Delta\lambda$ " " " " 0,04 mm "

V. Meßergebnisse und Diskussion

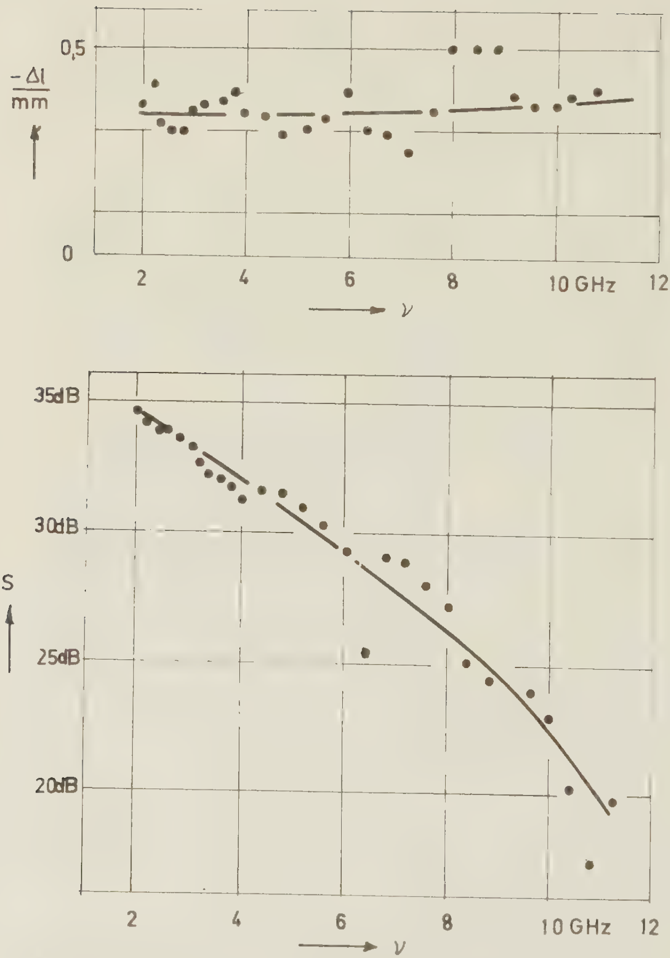
1. Meßergebnisse

Es werden zuerst die nach der koaxialen Kurzschluß-methode, dann die nach der Seitenwandmethode erhaltenen Meßergebnisse beschrieben.

Nach der koaxialen Kurzschlußmethode wurden zwischen 2 und 12 GHz mehrere Meßserien an verschiedenen CuBr-Proben bei 410 °C durchgeführt. Es wurden Proben verwendet, für die die Länge der CuBr-Schicht zwischen 0,6 bis 2 mm lag.

Dabei ergab sich stets als Minimumsverschiebung ein Wert zwischen 0,1 und 0,5 mm. Die Welligkeit bei metallischem Kurzschluß lag bei 2 GHz zwischen 38 und 40 dB und nahm mit zunehmender Frequenz ab. Bei 8 GHz wurden Werte zwischen 31 und 32 dB, bei 12 GHz Werte zwischen 30 und 32 dB gemessen. Für die korrigierte Welligkeit nach (19) ergaben sich Werte zwischen 35 dB, bei 2 GHz, und etwa 15 dBbei 12 GHz.

Die Eintauchtiefe der Sonde wurde so gewählt, daß das ausgekoppelte Mikrowellensignal gerade noch mit ausreichender Genauigkeit nachzuweisen war.
Abb. 9 gibt Ergebnisse wieder, die bei 41o °C an einer Probe mit 1,6 mm Probenlänge erhalten wurden. Aufgetragen sind die Minimumsverschiebung Δl und die korrigierte Welligkeit in Dezibel; $S = 20 \lg s$.



[illegible]bb. 9: [illegible]inimumsverschiebung Δl und korrigierte [illegible]elligkeit [illegible] über d[illegible] [illegible]requenz ν : l = [illegible]

Man erkennt, daß die Meßpunkte periodische Schwankungen zeigen. Der Grund hierfür sind Reflexionen an Querschnittsänderungen und Isolierstützen des Mittelleiters an den Enden der Meßleitung. Die größere Streuung der Werte für Δl oberhalb 8 GHz ist möglicherweise auf die Anregung der H_{11}-Mode zurückzuführen.

Durch die Meßpunkte in Abb. 9 wurde eine glatte Kurve gezogen. Hierauf wurde nach dem in Abschnitt III.6. beschriebenen graphischen Verfahren ε' und σ bestimmt. Der Fehler der Meßgrößen wurde durch die Standardabweichung der Meßpunkte von der ausgezogenen Kurve gekennzeichnet. Daraus wurden die Fehler für ε' und σ berechnet. Für Proben, deren Probenlänge kleiner als 1 mm war, konnten wegen zu großer Fehler keine vernünftigen Ergebnisse erhalten werden. Für Proben, deren Probenlänge größer als 1 mm war, ergab sich in σ bei 2 GHz ein absoluter Fehler von $\pm$ 0,4 $(\Omega cm)^{-1}$. Der Fehler erniedrigte sich mit steigender Frequenz und betrug bei 8 GHz etwa $\pm$ 0,2 $(\Omega cm)^{-1}$. Oberhalb von 8 GHz konnten wegen starker Schwankungen der Meßwerte für Δl nach dieser Methode keine Werte für die Leitfähigkeit erhalten werden. Erst die Seitenwandmethode ergab die Möglichkeit σ oberhalb 8 GHz zu bestimmen.

In Abb.13a auf Seite 49 sind die Ergebnisse für die Leitfähigkeit σ über der Frequenz ν aufgetragen. Die offenen Kreise bzw. Dreiecke geben Bestwerte an, die an Probe 1mit l = 0,95 mm bzw. Probe 3 mit l = 1,6 mm gewonnen wurden. Für Probe 3 sind zu den Bestwerten von auch die Fehlerintervalle eingetragen. Die Fehler, die sich bei der Bestimmung von ε' aus den Fehlern der Meßgrößen ergaben, sind sehr groß. Dies zeigt die Abb. 3 auf Seite 24. Mit steigender Frequenz nimmt dieser Fehler ab. Bei 6 GHz ist für Probe 3 der Fehler in ε' ca. $\pm$ 50, bei 8 GHz ca. $\pm$ 30. Die Bestwerte für ε' sind in Abb. 13b auf Seite 49 eingezeichnet. Es fällt auf, daß ε' negativ ist. Am unteren Ende des untersuchten Frequenzbereichs wurden Werte um -200 gemessen. Mit steigender Frequenz nimmt ε' zu. Dieser Anstieg ergibt sich auch aus den gemessenen σ-Werten nach den Kramers-Kronig-Beziehungen (vgl.Seite 51). Weiterhin steht dieses Meßergebnis in Einklang mit einem ähnlichen Befund an α-CuJ, wo zwischen 2 und 4 GHz auch negative Werte des Realteils der komplexen Dielektrizitätsfunktion gefunden wurden [11].

Bei den Messungen nach der Seitenwandmethode, die zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätsfunktion des β-CuBr zwischen 8 und 40 GHz ausgeführt wurden, waren ebene Probenoberflächen eine Voraussetzung für zuverlässige Meßergebnisse. Ferner zeigte sich, daß sich im Laufe einer Meßserie die Schwankungen in den ATT-Kurven vergrößerten. Die Ursache hierfür bestand in Kupferabscheidungen, die sich am Übergang des metallisch leitenden Hohlleiters auf

die Probenwand bildeten. Außerdem entstand dampfförmiges CuBr, das sich im H ohlleiter niederschlug und mit zunehmender Meßdauer zu Änderungen in der Hohlleiterbreite führte. Es war daher nicht möglich bei wesentlich höheren Temperaturen als 400 °C zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. So enthält die vorliegende Arbeit nur Meßergebnisse über den Verlauf von $\varepsilon'(\nu,T)$ und $\sigma(\nu,T)$ für T=410 °C.

Die Abb. 10, 11 und 12 zeigen eine Zusammenstellung der Ergebnisse für die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_{Ho} - \lambda_H$ und der Dämpfungszahl α über der Frequenz ν im X-, K- und R-Band. Im X-Band wurden mehrere Meßserien an einer Probe mit d=1,7 mm durchgeführt. Die Punkte in Abb. 10 auf Seite 44 geben Mittelwerte aus diesen Messungen wieder. Die großen Fehler in $\Delta\lambda$ kamen durch kleine Unebenheiten in den Hohlleiterbauteilen zustande, die bei der Herstellung entstanden waren. Infolgedessen variierte die Hohlleiterbreite zum Teil bis zu 0,03 mm längs der Probenstrecke. In Abb. 11 und 12 auf den Seiten 45 und 46 sind die Meßergebnisse für $\Delta\lambda$ und α im K- und R-Band eingezeichnet, die an drei bzw. vier verschiedenen Proben erhalten wurden. Die Dicke der Probenschicht war in allen Fällen größer als 1,5 mm. Bei der Auswertung zeigte sich, daß eine Iteration bzw. eine Korrektur von Gl. (28) nicht notwendig war und $\tanh(kd) \approx 1$. Die Probendicke war also hinreichend groß gegen die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes, so daß die Felder durch die seitliche

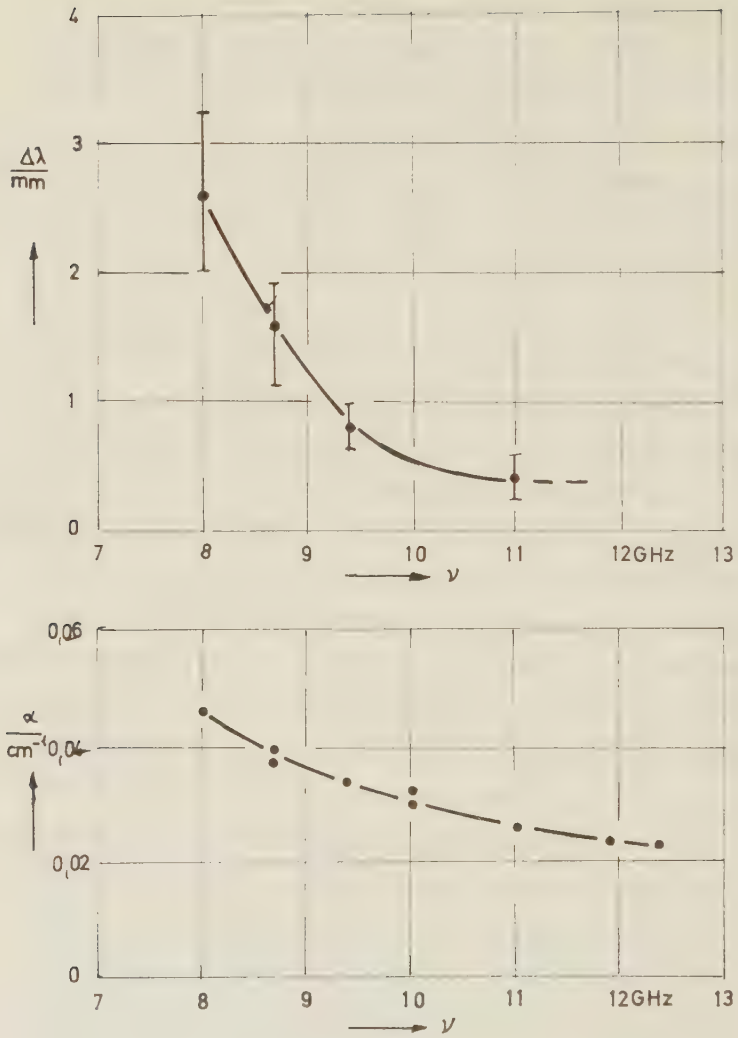


Abb. 10: Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_{H_2O} - \lambda$ und Dämpfungszahl α über der Frequenz ν im X-Band. [41], [9].

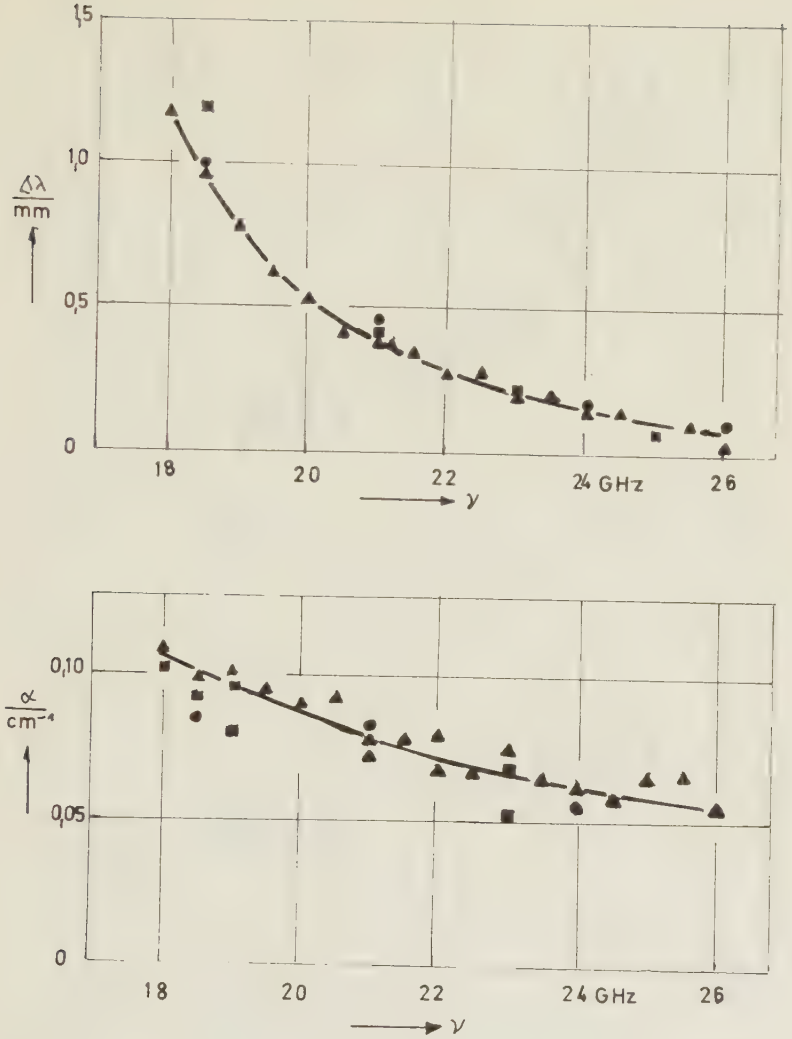


Abb. 1: Relative Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_{c} - \lambda_{}$ und Dämpfung α über der Frequenz ν im K-Band. $\Delta\lambda_{c}$.

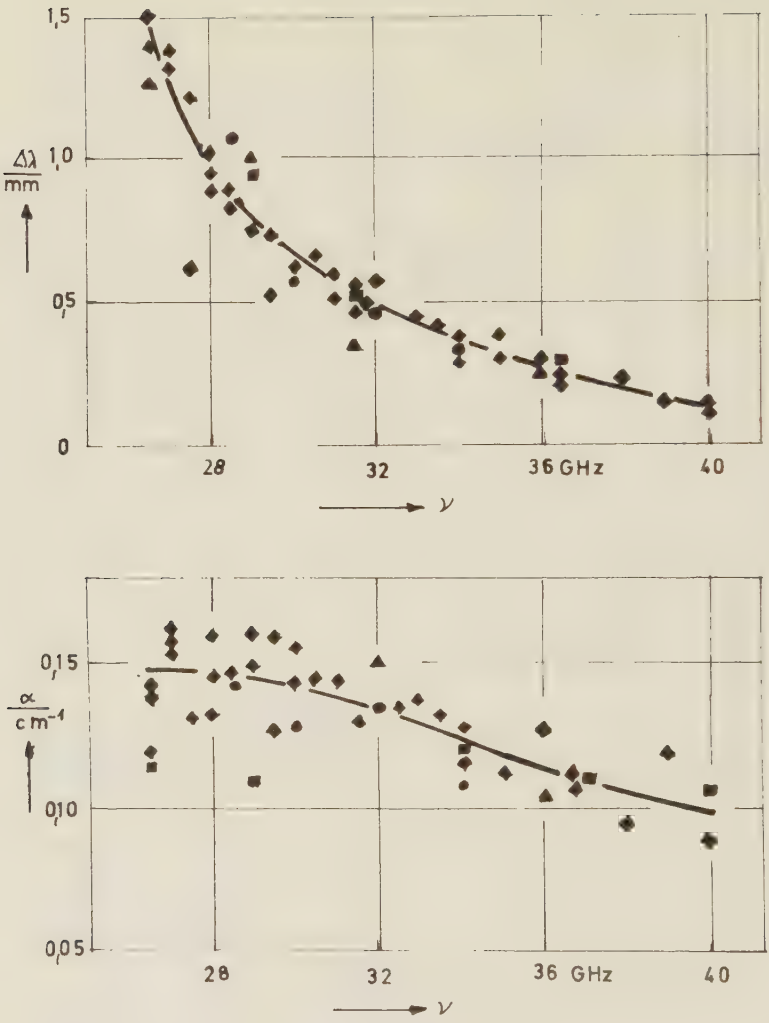


Abb. : Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda$ [illegible] in Abhängigkeit von der Frequenz ν [illegible].

Begrenzung der Probe nicht mehr beeinflußt wurden. Auch in den Meßpunkten zeigt sich, daß in diesem Bereich keine Abhängigkeit von der Probendicke vorliegt.

Die Streuung der Meßpunkte nimmt zu den höheren Bändern hin zu. Im R-Band ergab sich vor allem eine große Streuung der α-Werte, die hauptsächlich auf die periodischen Schwankungen der ATT-Kurven zurückgeht.

In allen drei Bändern ist die Dämpfung der TE_{10}-Welle im Hohlleiter mit allseitig metallisch leitenden Seitenwänden um etwa den Faktor 10^2 kleiner als die gemessenen Dämpfungszahlen für die TE_{10}-Welle im Hohlleiter, dessen Seitenwände aus β-CuBr Probe bestehen. Bei der Auswertung konnte daher die Dämpfung der Welle durch die metallischen Seitenwände vernachlässigt werden.

Wie den Abb. 10, 11 und 12 zu entnehmen ist, ergaben sich in den Frequenzbändern X, K und R für $\Delta\lambda$ Werte zwischen 2 mm und 0,1 mm. Hier liegen die meßtechnischen Grenzen für die zu erzielende Genauigkeit.

Ursachen für Fehler in $\Delta\lambda$ sind ungenaue Werte der Hohlleiterbreite a und Frequenz ν, sowie die Meßungenauigkeit bei der Ermittlung der elektrischen Feldstärkeminima. Das Frequenzverhalten dieser Fehlereinflüsse ist aus den Ableitungen von (21),

$$\frac{\partial\lambda}{\partial a} = -\frac{1}{4a^3}\,\frac{1}{\left[\left(\frac{\nu}{c}\right)^2-\left(\frac{1}{2a}\right)^2\right]^{3/2}} \tag{30}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial\nu} = -\frac{\nu}{c^2\left[\left(\frac{\nu}{c}\right)^2-\left(\frac{1}{2a}\right)^2\right]^{3/2}}\,, \tag{31}$$

zu ersehen, deren Betrag mit steigender Frequenz

abnimmt. Am Bandanfang ist $\left|\frac{\partial\lambda}{\partial a}\right| \approx 4{,}5$, am Bandende $\left|\frac{\partial\lambda}{\partial a}\right| \approx 1$; $\left|\frac{\partial\lambda}{\partial\nu}\right| \leq 0{,}2$ cm/GHz. Entsprechend wird der absolute Fehler in $\Delta\lambda$, bzw. die Streuung der Meßpunkte innerhalb eines Frequenzbandes mit steigender Frequenz kleiner. Der kleinste relative Fehler in $\Delta\lambda$ ergibt sich etwa in der Mitte des Frequenzbandes.

Durch die Meßpunkte $\Delta\lambda(\nu)$ und $\alpha(\nu)$ wurde zur Bestimmung der Bestwerte eine glatte Kurve gezeichnet. Die Fehler der Meßgrößen wurden durch die Standardabweichung der Meßpunkte von den ausgezogenen Kurven gekennzeichnet. Aus den Meßgrößen und ihren Fehlerintervallen wurden hierauf nach Gl. (27),(28) und (29) Werte und Fehlerintervalle für ε' und σ berechnet.

Das Ergebnis für ε' und σ zeigen wiederum die Abb. 13a,13b.

Zwischen 8 und 40 GHz betragen die Fehler der σ-Werte etwa $\pm$ 0,15 $(\Omega\text{cm})^{-1}$. Die Fehler der ε'-Werte sind der Abb. zu entnehmen.

Am oberen Ende des mit der koaxialen Kurzschlußmethode untersucheten Frequenzbereichs schließen sich die ε'- und σ-Werte gut an die nach der Seitenwandmethode bestimmten Werte an. Dies deutet darauf hin, daß mit großen systematischen Fehlern nicht zu rechnen ist.

Innerhalb der erreichten Genauigkeit zeigt die Abb.13a, daß beim β-CuBr im Mikrowellengebiet ein Rückgang und ein anschließendes relatives Maximum der Leitfähigkeit vorliegt. Damit zeigt β-CuBr qualitativ dasselbe Verhalten wie α-AgJ und α-CuJ.

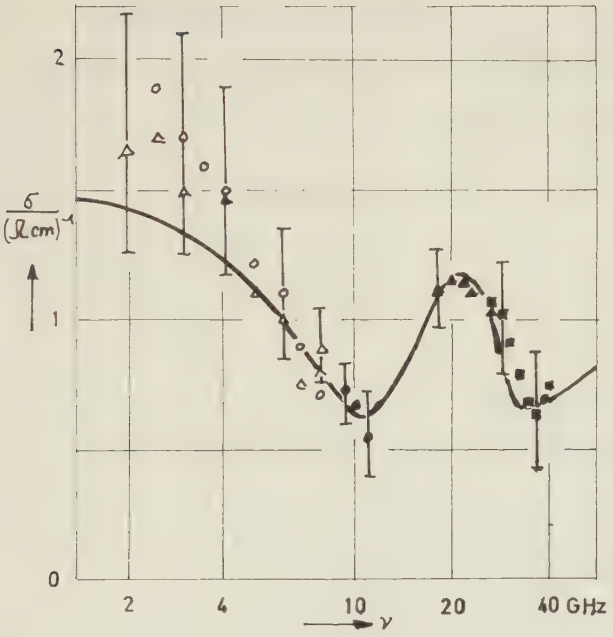


Abb. 13 a:
Leitfähigkeit σ
von β-CuBr
bei 410 °C

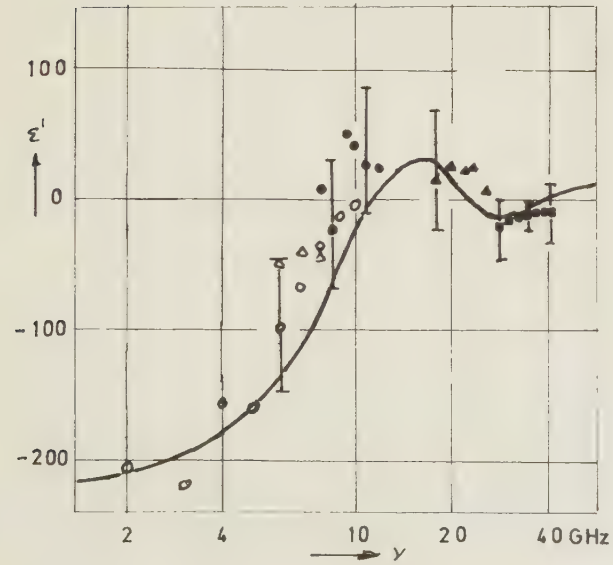


Abb. 13b:
Realteil der
komplexen
Dielektrizitäts-
funktion von
β-CuBr
bei 410 °C

Während am unteren Ende des untersuchten Frequenzgebietes für σ Werte gemessen wurden, die um den Wert der Gleichstromleitfähigkeit streuen - $\sigma_0 = 1{,}54\ (\Omega cm)^{-1}$ bei 410 °C nach [21] - beträgt σ bei 10 GHz nur mehr etwa 1/3 dieses Wertes. Es folgt ein relatives Maximum bei etwa 20 GHz. Zwischen 20 und 36 GHz wurde ein fallender Verlauf gemessen, dem sich bis 40 GHz steigende Werte anzuschließen scheinen.

Die entsprechenden Frequenzwerte für α-AgJ und α-CuJ sind in der folgenden Tabelle denjenigen von β-CuBr gegenübergestellt.

	Temp. [°C]	Rückgang auf $\frac{\sigma}{2}$ [GHz]	Relatives Maximum in σ [GHz]	Lit.
α-AgJ	262	17	30	10, 32
β-CuBr	410	10	20	
α-CuJ	450	3,5	20	11, 33

Im Bereich der Dispersion von $\sigma(\nu)$ liegt auch eine Dispersion von $\varepsilon'(\nu)$ vor. Zwischen 4 und 10 GHz ist ε' ansteigend und nimmt oberhalb von 10 GHz positive Werte an. Oberhalb 15 GHz geht ε' wieder zurück. Zwischen 25 und 40 GHz wurden negative

Werte ($\varepsilon' \approx -15$) gemessen. Der Verlauf von $\varepsilon'(\nu)$ für α-AgJ und α-CuJ ist qualitativ ähnlich, jedoch wurden dort im Frequenzbereich $\nu \geq 10$ GHz nur positive Werte gemessen.

2. Kramers-Kronig-Analyse

Auf Grund der sehr allgemeinen Dispersionsrelationen [34] sind $\varepsilon'(\nu)$ und $\sigma(\nu) = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega$ nicht unabhängig voneinander. Sie lassen sich vermöge der Kramers-Kronig-Beziehungen [35) 36) 37] wechselseitig ineinander umrechnen.

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi \varepsilon_0} \oint_0^\infty \frac{\sigma(x)}{x^2 - \omega^2} \, dx \qquad (31\text{ a})$$

$$\sigma(\omega) - \sigma_0 = -\frac{2 \varepsilon_0 \omega^2}{\pi} \oint_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty}{x^2 - \omega^2} \, dx \qquad (31\text{ b})$$

Hierbei ist $\oint$ der Cauchysche Hauptwert des Integrals, σ_0 die Gleichstromleitfähigkeit und ε'_∞ der Wert, den ε' bei hohen Frequenzen annimmt.

Die Kramers-Kronig-Relationen gelten für den Fall, daß die Antwort der Probe auf das elektrische Feld - also die wahre Stromdichte und die Verschiebungsstromdichte - linear von der Größe des elektrischen Feldes abhängen; d.h. es wird die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist aber bei den vorliegenden Messungen sicher erfüllt, da das äußere Feld sehr viel kleiner als die inneren Felder im Kristall war und so nur eine kleine Störung dieser Felder darstellte.

Da sich aus den vorliegenden Messungen sowohl $\varepsilon'(\nu)$ als auch $\sigma(\nu)$ ergab, eignen sich die Kramers-Kronig-Relationen zur Konsistenzprüfung der Meßergebnisse. Die Berechnung der Integrale wurde auf einem Hewlett-Packard Tischrechner 9810 A durchgeführt.

Um im untersuchten Frequenzgebiet aus dem Verlauf von $\sigma(\nu)$ auf den von $\varepsilon'(\nu)$ oder umgekehrt schließen zu können, genügte es das Integral in (31 a) bzw. (31 b) nur innerhalb der Grenzen 1 und 100 GHz zu berechnen; die Beiträge des übrigen Frequenzbereiches beeinflußten das Ergebnis nur unwesentlich. Eine Variation des hochfrequenten Teils der Leitfähigkeit führt zu einer Parallelverschiebung in $\varepsilon'(\nu)$ und umgekehrt.

Während für kleine Frequenzen die Leitfähigkeit möglicherweise sich dem Gleichstromwert nähert, ist der Verlauf von $\sigma(\nu)$ oberhalb des untersuchten Frequenzbereiches unbekannt. Die $\sigma(\nu)$-Werte wurden bei den Rechnungen zwischen 40 und 100 GHz leicht ansteigend extrapoliert.

Mit Hilfe von (31 a) ergab sich, daß aus einem mit den gemessenen Werten verträglichen Verlauf von $\sigma(\nu)$ ein Verlauf von $\varepsilon'(\nu)$ berechnet werden konnte, der ebenfalls gut zu den Meßwerten paßte. Ein Beispiel hierfür ist die in Abb.13a eingetragene σ-Kurve und die zugehörige ε'-Kurve in Abb.13b.

4. Diskussion

Die Messungen haben gezeigt, daß die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit im Mikrowellengebiet für β-CuBr derjenigen für α-AgJ und α-CuJ ähnlich ist.

Im Folgenden werden die Meßergebnisse anhand eines einfachen Modells diskutiert.

Es wird angenommen, daß die Kationen im Anionengitter zwischen Gitterplätzen oder Aufenthaltsgebieten Sprünge ausführen. Die Sprungweite wird dabei von der Größenordnung einer Gitterkonstanten sein. Die Bewegung eines Kations innerhalb eines Aufenthaltsgebietes soll nicht weiter betrachtet werden. Zwischen den Sprüngen soll sich ein Kation während einer mittleren Ruhezeit τ_0 innerhalb des Aufenthaltsbereiches befinden. Die mittlere Sprungdauer eines Kations betrage τ_1.

Durch ein äußeres elektrisches Feld werden die Sprünge der Kationen beeinflußt: Erstens wird die Zahl der Sprünge in Vorzugsrichtung geringfügig vergrößert und gegen die Vorzugsrichtung geringfügig verringert. Zweitens wird ein Kation während des Fluges etwas beschleunigt oder abgebremst; dadurch wird z. B. die Flugzeit etwas verändert. Summation bei Berücksichtigung aller möglichen Phasenbeziehungen von Sprüngen

relativ zum Feld führt in diesem Modell auf einen Ausdruck für die makroskopische Stromdichte und damit auf die elektrische Leitfähigkeit. Bei einem zeitlich periodischen Feld kommt es dabei wesentlich auf das Verhältnis zwischen der mittleren Sprungdauer eines Kations τ_1 und der Periodendauer T des Wechselfeldes an, wobei $\nu = 1/T$ dessen Frequenz ist.

Die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem Anionengitter wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, da die Eigenfrequenzen der Gitterschwingungen in Ionenkristallen erst in einem sehr viel höheren Frequenzbereich als dem Mikrowellenbereich, d.h. i.A. zwischen 10^{12} und 10^{13} Hz, liegen.[38) 39)]

Für eine homogene isotrope Probe läßt sich die elektrische Leitfähigkeit allgemein schreiben als:

$$\sigma = e\left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i(t)}{E(t)} \right\rangle_t \cdot \frac{1}{V} \qquad (32)$$

wobei e die Elementarladung, V das Volumen der Probe, v_i die Geschwindigkeit des i-ten Kations in Feldrichtung, E die elektrische Feldstärke und N die Zahl der Kationen ist. Bei periodischer Zeitabhängigkeit für E(t) ist σ eine Funktion von ν ; die zeitliche Mittelung ist äquivalent der Bildung eines statistischen Mittelwertes, der alle möglichen Phasen der Sprünge relativ zum Feld berücksichtigt.

Es soll zunächst der Fall $T \gg \tau_1$ betrachtet werden. Durch das elektrische Feld werden nun in Vorzugsrichtung mehr Sprünge von Kationen erfolgen als gegen die Vorzugsrichtung, und man beobachtet daher eine elektrische Leitfähigkeit.

Die Beschleunigung oder Verzögerung der Kationen durch das Feld sollte dagegen bei niedrigen Frequenzen keinen Beitrag zur Leitfähigkeit ergeben, denn dieser Effekt ändert nicht die Sprungraten in bzw. gegen Feldrichtung. Dieses Argument beruht freilich auf der Annahme, daß die Sprungweiten der Kationen vom Feld nicht beeinflußt werden. Die betrachtete Situation ist von der in einem Plasma zu unterscheiden; dort nimmt man an, daß das Feld die Flugzeiten der Ladungsträger unverändert läßt, und erhält so auch bei niedrigen Frequenzen eine elektrische Leitfähigkeit.[40)]

Der "Beschleunigungseffekt" wird daher in dem zunächst zu betrachtenden Fall $T \gg \tau_1$ nicht berücksichtigt.

Es scheint jedoch interessant, die von Null verschiedene Sprungdauer der Ionen in Zusammenhang zu bringen mit dem bei niedrigen Frequenzen negativen Wert von $\varepsilon'(\nu)$, der als zeitliche Verzögerung des Ladungstransportes gegenüber dem elektrischen Feld gedeutet werden muß.

Hat beispielsweise das Feld gerade seinen maximalen Wert angenommen, so wird der Strom erst nach der Zeit $\tau_1/2$ sein Maximum erreichen. Der Strom ist also um

$$\eta = \frac{\tau_1}{2}\,\frac{2\pi}{T} = \frac{\tau_1}{2}\,\omega \qquad (33)$$

gegen das Feld phasenverschoben.

Diese Phasenverschiebung ergibt sich andererseits - wenn man noch das lokale Feld am Ort eines Kations mit dem elektrischen Feld $\underline{E}$ der Maxwellschen Gleichungen identifiziert - aus der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, nach

$$\underline{j} = i\omega\varepsilon\varepsilon_0\underline{E} \qquad (34)$$

($\underline{E}$, $\underline{j}$ sind komplexe Vektoren, $\underline{j}$ = Stromdichte). Hieraus folgt

$$\tan\eta = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = -\frac{\varepsilon_0\,\varepsilon'(\omega)\,\omega}{\sigma(\omega)}, \qquad (35)$$

wobei im letzten Teil der Gl. ε'' durch $\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}$ ersetzt wurde. Für kleine ω ist auch η klein, und man kann den Tangens durch sein Argument ersetzen. Mit (33) folgt

$$\tau_1 \approx -\frac{2\,\varepsilon_0\,\varepsilon'}{\sigma} \qquad (\omega \ll \tau_1^{-1}) \qquad (36)$$

Setzt man hier gemessene Werte für β-CuBr nach Abb. 13 ein, etwa : $\varepsilon' = -200$, $\sigma = 1{,}5\ (\Omega\mathrm{cm})^{-1}$ für $\nu = 2$ GHz, so ergibt sich aus diesem Modell

$$\tau_1 \approx 20\ \mathrm{ps}\ .$$

Weiterhin folgt in diesem Modell, daß die elektrische Leitfähigkeit zurückgeht, sobald die Frequenz des Feldes in die Größenordnung des reziproken Wertes der Sprungdauer der Ionen, $1/\tau_1$, kommt.

Es sei speziell $T = 2\tau_1$ angenommen. Es werde ein Kation betrachtet, das durch das elektrische Feld zu einem Sprung veranlaßt wird, der ohne Feld nicht stattgefunden hätte. Dieses Kation möge zu einer Zeit ausgelöst werden, zu der die elektrische Feldstärke gerade ihren maximalen Wert annimmt. Wenn das Kation in Vorzugsrichtung lossprungt, wird während der zweiten Hälfte des Fluges die Vorzugsrichtung der Flugrichtung entgegengesetzt sein.

Auf Grund dieser Situation ergibt die Summation aller Sprünge und Mittelung über alle Phasen relativ zum Feld für den gesamten Ladungstransport den Wert Null.

Betrachtet man nun die Meßergebnisse (Abb 15a auf Seite 49), so zeigt sich ein deutlicher Rückgang in σ gegenüber der Gleichstromleitfähigkeit ab $\nu \approx 2$ GHz. Wird der Rückgang der Leitfähigkeit auf Null extrapoliert, so ergibt sich dafür eine Frequenz von etwa 25 GHz. Damit läßt sich dann in dem angeführten Modell die mittlere Sprungdauer der Kationen zu $\tau_1 \approx 1/(2 \cdot 25 \cdot 10^9\ \mathrm{s}) = 20$ ps abschätzen, im Einklang mit dem eben schon erhaltenen Wert.

Der Rückgang der Leitfähigkeit und der Frequenzverlauf von ε' lassen sich in dem genannten Modell auch gleichzeitig angeben: Wertet man nämlich (32) aus, indem man mit komplexen Größen rechnet, so bekommt man einen Ausdruck für die komplexe Leitfähigkeit $\sigma^* = \sigma + i\omega\varepsilon_0\varepsilon'$ $= i\omega\varepsilon_0\left(\varepsilon' - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}\right)$.

Sei $\Delta\dot{n}_s(t)$ die Absprungrate der zusätzlich durch das Feld ausgelösten Kationen und $v_o(t',t)$ die Geschwindigkeit eines Kations zur Zeit t, das zur Zeit t' losgesprungen ist. Betrachtet man nur den Effekt, der durch die zusätzlich ausgelösten Kationen hervorgerufen wird, so ergibt sich hierfür

$$\sigma_s^* = \frac{e}{V}\left\langle \frac{\int_{t-\tau_1}^{t} \Delta\dot{n}_s(t')v_o(t',t)\,dt'}{E(t)} \right\rangle_t \qquad (37)$$

Macht man weiterhin die Annahme

$$\Delta\dot{n}_s(t') \propto E(t') \propto e^{i\omega t'}$$
$$v_o = \text{const} \quad , \qquad (38)$$

so folgt hieraus

$$\sigma_s = \sigma_0 \frac{\sin x}{x} \qquad (39)$$

$$\varepsilon_s' = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}\frac{\cos x}{x} \qquad (40)$$

mit $x = \omega\tau_1$.

Nach diesem Modell erfolgt also ein Rückgang in σ_s und, in demselben Frequenzgebiet, ein Anstieg von ε_s' auf Werte um Null. Speziell findet man die zuvor anschaulich erklärten Eigenschaften:

a) Für niedrige Frequenzen wird $\varepsilon' = -\frac{\sigma_e}{\varepsilon_0 \omega}$.

b) Für $T = 2\tau_\lambda$, d.h. $\omega = \frac{\pi}{\tau_\lambda}$, wird $\sigma = 0$.

Dem gemessenen relativen Leitfähigkeitsmaximum bei ca. 20 GHz scheint eine andere Ursache zugrunde zu liegen.

Beim α-CuJ wurde das entsprechende Leitfähigkeitsmaximum mit einer resonanzartigen Verstärkung von Hin- und Rücksprüngen der Kationen erklärt[11,33]. Die Lage des relativen Maximums beim β-CuBr würde nach dieser Erklärung wieder auf eine mittlere Flugdauer von etwa 20 ps hinweisen.

Es ist jedoch auch eine andere, vielleicht zwanglosere Erklärung möglich. Die Berücksichtigung der Beschleunigung und Verzögerung durch das Feld läßt bei Annahme konstanter Sprungweiten ein Leitfähigkeitsmaximum bei der beobachteten Frequenz erwarten. Hierbei sind zwei Effekte zu beachten:

a) Die Geschwindigkeiten der springenden Ionen werden vom Feld geringfügig verändert.

b) Auch bei Annahme gleicher Sprungraten in und gegen Vorzugsrichtung weichen die Zahlen der mit Feld momentan in diese Richtungen springenden Ionen voneinander ab, weil sich die zugehörigen mittleren Sprungdauern unterscheiden.

Beide Effekte kompensieren sich bei kleinen Frequenzen. Die genauere Rechnung [41], auf die hier nicht eingegangen werden soll, ergibt jedoch für $\tau_1 = 20$ ps ein Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 20 GHz. In dieses Modell kann man als Parameter die Höhe des im Mittel zu überwindenden Potentialmaximums und einen Reibungsterm eingehen lassen, der kurzzeitige Potential- und Geschwindigkeitsänderungen während des Fluges berücksichtigt. Das Modell ergibt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Tatsächlich wurden die Kurven in Abb.13 so gewonnen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist wegen des Ansatzes mit komplexen Größen von selbst im Einklang mit den Kramers-Kronig-Relationen.

VI. [illegible]

Es wurde die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ des hochleitenden festen Elektrolyten β-CuBr an polykristallinen Schmelzkörpern bei 410 °C im Mikrowellengebiet bestimmt.

Bei 2 bis 8 GHz wurde die Messung nach der koaxialen Kurzschlußmethode durchgeführt, bei 8 bis 40 GHz nach einem speziellen Meßverfahren, bei dem die Probe die Seitenwände eines Rechteckhohlleiters bildet. In beiden Fällen wurde der Realteil ε' und die Leitfähigkeit $\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega$ erhalten. Konsistenz und Genauigkeit der Daten wurden durch eine Kramers-Kronig Analyse überprüft.

Im Intervall von 2 bis 10 GHz wurde mit steigender Frequenz ein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, dem sich ein relatives Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 20 GHz anschließt. Unterhalb von 10 GHz ist der Realteil der komplexen Dielektrizitätsfunktion negativ. Damit zeigt β-CuBr mit hexagonaler Struktur qualitativ das gleiche Verhalten wie α-AgJ und α-CuJ, die kubische Anionengitter haben.

Eine zum Verständnis der erhaltenen Meßergebnisse ausgeführte einfache Modellrechnung weist auf mittlere Flugdauern der Kationen in der Größenordnung von 20 ps hin.

VIII. Literaturverzeichnis

1) C. TUBANDT, E. [illegible]
Z. physik. Chem. 87, 513, 543 (1914)

2) C. TUBANDT, F. RINTORFF, A. JOST
Z. anorg. allgem. Chem. 165, 195 (1927)

C. TUBANDT, F. REINHOLD, A. JOST
Z. anorg. allgem. Chem. 177, 253 (1929)

3) C. TUBANDT
in: W. Wien, F. Harms (Herausgeber) Handb. d. Experimentalphysik XII, 1, 384, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1932

4) B. B. OWENS, G. R. ARGUE
Science 157, 308 (1967)

5) J. N. BRADLEY, P. D. GREENE
Trans. Faraday Soc. 62, 2069 (1966); 63, 424, 1023, 2516 (1967)

6) R. T. FOLEY
J. El. chem. Soc. 116, 161 (1969)

7) H. OKAZAKI
J. Phys. Soc. Japan 23, 355 (1967)

8) H. WIEDERSICH, S. GEILER
Properties of Highly Conducting Halide and Chalcogenide Solid Electrolytes in: I. TYDING, M. O'KEEFFE (eds.), The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, North-Holland, Amsterdam 1970

9) K. FUNKE, J. KAIUS, R. E. LECHNER
Solid State Comm. 14, 1021 (1974)

10) K. FUNKE, A. JOST
Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, 15, 137 (1969)

W. JOST, K. FUNKE, A. JOST
Z. Naturforsch. 25a, 983 (1970)

K. FUNKE, A. JOST
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 436 (1971)

11) K. FUNKE, R. HACKENBERG — Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 895 (1972)

12) W. VAN GOOL — Fast Ion Transport in Solids, North-Holland Publ. Comp. Amsterdam 1973

W. VAN GOOL — J. Solid State Chem. 7, 55 (1973)

13) S. HOSHINO — J. Phys. Soc. Japan 7, 560 (1952)

14) J. KRUG, L. SIEG — Z. Naturf. 7a, 369 (1952)

15) B. R. JAIN — Acta Crystallogr. 17, 1341 (1964)

16) C. KITTEL — Introduction to Solid State Physics 3. ed. John Wiley & Sons, Inc., New York 1967 p. 35

17) L. V. AZAROFF — J. Appl. Phys. 32, 1658 (1961)

18) LANDOLT-BÖRNSTEIN — Bd. I,4 S. 19, 521 , Springer, Heidelberg 1955

19) R. W. G. WYCKOFF — Crystal Struktures, I, 111 , 1963

20) D.REIN — Diplomarbeit, Göttingen 1969

21) GEILER — Dissertation, Halle 1928

C. TUBANDT — in Landolt- Börnstein, Physikalisch- chemische Tabellen, 5. Aufl., 2. Ergs. Bd., Springer Berlin 1931, Seite 1047

22) J. B. WAGNER, C. WAGNER — J. Chem.Phys. 26, 1597 (1957)

23) A. KVIST, R. TÖRNEBERG — Z. Naturf. 25a, 257 (1970)

24) C. TUBANDT, H. REINHOLD, W. JOST — Z. phys. Chem. 129, 69 (1927)

25) A.B. LIDIARD — Ionic Conductivity in: Encyclopedia of Physics vol. XX, ed. S. Flügge Springer, Seite 246, 349

26) S. ROBERTS
A. von HIPPEL
J. Appl. Phys. 17, 610 (1946)

27) N. MARCUVITZ
Waveguide Handbook
MIT Rad. Lab. Ser. 10, McGraw-Hill, New York 1951

28) E. MEYER
R. POTTEL
Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1969

29) H. GROLL
Mikrowellenmeßtechnik
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1969

30) FISCHER
Mikrowellenmeßtechnik, Springer
Heidelberg 1958

31) A. GOLDSMITH
T. E. WATERMAN
H. J. HIRSCHHORN
Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials,
Vol. I. The Macmillan Comp., New York 1961

32) K. FUNKE
Dissertation, Göttingen 1970

33) R. HACKENBERG
Dissertation, Göttingen 1971

34) E. D. LANDAU
E. M. LIFSHITZ
Electrodynamics of Continuous Media
Vol. 8 of Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, Oxford 1960

35) H. A. KRAMERS
Atti. congr. intern. fis. Como 2, 545 (1927)
R. DE L. KRONIG
J. Opt. Soc. Amer. 12, 547 (1926)

36) J. R. MAC DONALD
M. U. BRACHMAN
Revs. Mod. Phys. 28, 393 (1956)

37) M. CARDONA
in: S. NUDELMAN, S. S. MITRA (eds.) Optical Properties of Solids
Plenum Press, New York 1969

38) C. KITTEL
Introduction to Solid State Physics
3. ed John Wiley & Sons, Inc., New York 1967

39) J. N. PLENDL
Appl. Opt. 5, 397 (1966)

40) S. FLÜGGE
Lehrbuch der theoretischen Physik,
3. Band, Springer-Verlag, Berlin 1961

41) K. FUNKE
private Mitteilung

Lebenslauf

Als Sohn des Anglisten Prof. Dres. Wolfgang Clemen und seiner Ehefrau Dr. Ursula Clemen, geborene Gauhe, wurde ich am 30. 6. 1945 in Forchheim geboren.

In Endorf/Obb. besuchte ich von 1951 bis 1955 die Volksschule und danach in Prien am Chiemsee die Ludwig-Thoma-Oberrealschule, wo ich im Sommer 1964 das Abitur bestand.

Anschließend arbeitete ich ein halbes Jahr als student assistent in einem Forschungsinstitut für Spektroskopie in Pretoria (Süd-Afrika).

Das in München begonnene Physikstudium führte ich ab dem Sommersemester 1966 in Göttingen fort und bestand im April 1968 das Vordiplom. Meine Diplomarbeit "Hochdruck-meßzelle zur Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl von Wasser bei GHz-Frequenzen" fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. R. Pottel am Dritten Physikalischen Institut an. Die Diplomprüfung für Physiker bestand ich im April 1971.

Danach begann ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter Anleitung von Prof. Dres. W. Jost die vorliegende Dissertation.